

Dielelektrische Charakterisierung rußgefüllter Elastomere

Dem Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegte
Dissertation

von
Dipl.-Phys. Andreas Kastner
aus Mannheim

Referent: Priv.-Doz. Dr. Ingo Alig
Korreferent: Prof. Dr. Johann Heber

Tag der Einreichung: 28.11.2001
Tag der Prüfung: 04.02.2002

Darmstadt 2002
D17

Inhaltsverzeichnis

1	<i>Einführung</i>	3
2	<i>Dielektrische Relaxationsspektroskopie</i>	6
2.1	Dielektrische Relaxation in homogenen Medien	6
2.2	Dielektrische Relaxation in heterogenen Medien	10
2.2.1	Maxwell-Wagner-Sillars-Relaxation	10
2.2.2	Effective Medium Approach	19
2.3	Messverfahren	21
3	<i>Allgemeine Vorstellungen zur Beschreibung rußgefüllter Elastomere</i>	24
3.1	Grundbegriffe	25
3.1.1	Perkolation als kritisches Phänomen	25
3.1.2	Die fraktale Dimension	27
3.2	Streuung an fraktalen Strukturen	33
3.3	Leitfähigkeit und Dielektrische Funktion	36
3.3.1	Beschreibung der dielektrischen Funktion in Perkolationsclustern durch ein zufälliges Netzwerk aus komplexen Widerstände	36
3.3.2	Wechselstromverhalten eines RC-Elements	41
3.3.3	Beschreibung der dielektrischen Funktion in Perkolationsclustern nach dem Diffusions-Modell	43
3.3.4	Vergleich des RC- und des Diffusions-Modells	48
4	<i>Platzwechsel- und Tunnelprozesse</i>	51
4.1	Ionische Leitfähigkeit in Polymeren	51
4.2	Tunnel-Prozesse	53
5	<i>Probencharakterisierung</i>	57
5.1	Allgemeine Eigenschaften des Rußes und des bound rubber	57
5.2	Beschreibung der untersuchten Proben	61
5.3	Strukturelle Untersuchungen	62
5.3.1	Ergebnisse der Rasterelektronen- und Transmissions-Mikroskopie	62
5.3.2	Ergebnisse der Röntgenkleinwinkelstreuung	64
5.4	Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen	70

6	<i>Ergebnisse der Dielektrischen Relaxationsspektroskopie</i>	74
6.1	Rußgefüllter Naturkautschuk	74
6.1.1	Darstellung der Messdaten	75
6.1.2	Anpassen von Relaxations- und Leitfähigkeitsfunktionen	79
6.1.3	Gleichstromleitfähigkeit	83
6.1.4	Frequenzverhalten der Leitfähigkeit σ' in Abhängigkeit vom Füllgrad	88
6.1.5	Beschreibung des Frequenzverhaltens durch ein RC-Ersatzschaltbild	98
6.1.6	Verhalten der Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ in Abhängigkeit vom Füllgrad	103
6.1.7	Analyse der Relaxationsstärke durch das Maxwell'sche Schichtmodell	105
6.1.8	Verhalten des Breiteparameters α	110
6.1.9	Diskussion der Modelle	111
6.1.10	Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit	113
6.2	Rußgefüllter EPDM-Kautschuk	119
6.3	Naturkautschuk mit verschiedenen Rußtypen	124
7	<i>Zusammenfassung</i>	130
8	<i>Anhang</i>	134
8.1	Parameter der angepassten Funktionen für Probenserie 1 (T = 25°C)	134
8.2	Parameter der angepassten Funktionen für Probenserie 2 (T = 25°C)	135
8.3	Parameter der angepassten Funktionen für Probenserie 3 (T = 25°C)	135
9	<i>Literatur</i>	136
10	<i>Danksagung</i>	143
11	<i>Lebenslauf</i>	145
12	<i>Erklärung</i>	147

1 EINFÜHRUNG

Ab der Mitte des 18. Jahrhunderts begann der kommerzielle Einsatz eines Materials, das einst durch Christoph Kolumbus in Europa bekannt wurde: Kautschuk. Erste Produkte waren Gummischuhe, Radiergummis (daher der englische Name „rubber“) und ähnliches. Der Durchbruch für eine technische Nutzung erfolgte mit der Entdeckung der Schwefelvulkanisation durch Goodyear 1838. Dabei werden die langen Polymerketten des Kautschuks permanent miteinander verbunden, und so wird ein polymeres Netzwerk mit hochelastischen Eigenschaften (Elastomer) geschaffen.

Dunlop entwickelte 1888 den Luftreifen. Für diese Anwendung, ohne die Automobile nicht denkbar sind, wird heute mehr als die Hälfte des Kautschuks verwendet. Aus dem Rest werden vielfältige Industrie- und Gebrauchsgüter hergestellt, wie z.B. Motorlager, Dichtungsringe oder Förderbänder. Inzwischen werden diese Produkte nicht nur aus Naturkautschuk, sondern auch aus synthetischen Polymeren, bzw. aus Mischungen aus beidem hergestellt.

Für die Anwendung als Autoreifen oder Produkte mit ähnlichen mechanischen Anforderungen muss ein Polymernetzwerk allerdings verstärkt werden, da es allein für die entstehenden Belastungen zu weich ist. Dies geschieht durch Zugabe eines Füllstoffes, der meistens aus Ruß besteht. Ruß (carbon black) kann im industriellen Maßstab und hinsichtlich seiner Struktur definiert hergestellt werden. Er besteht aus amorphem Kohlenstoff, besitzt eine extrem raue Oberfläche und neigt dazu, große Überstrukturen (Cluster) zu bilden.

Zwischen dem reinen Netzwerk und dem Ruß bildet sich eine Zwischenschicht (bound rubber), in dem Polymere stark an den Ruß gebunden sind. Diese Zwischenschicht und das Rußcluster tragen zu einer außergewöhnlichen Verstärkung der rußgefüllten Elastomeren gegenüber den reinen Elastomeren bei.

Wie viele technische Entwicklungen aus dem vorletzten Jahrhundert wurden auch die rußgefüllten Elastomere zunächst benutzt und durch Ausprobieren weiterentwickelt. Eine wissenschaftliche Untersuchung dieser Substanz und deren Eigenschaften geschah erst viel später. So wurde das mechanische Verhalten rußgefüllter Elastomere erstmals vor ca. 40 Jahren von Payne [1] untersucht. Und auch in unserer Zeit wird immer noch daran gearbeitet, die dahinter steckende Physik zu verstehen [2].

Neben mechanischen Untersuchungen wurden zur Analyse dieses Stoffes viele weitere Untersuchungsmethoden angewandt. Insbesondere sucht man Techniken, die sich industriell anwenden lassen, beispielsweise um die Dispersion des Füllstoffes, die wesentlich zu den fundamentalen Eigenschaften des Endproduktes beiträgt [3], zu überprüfen.

Die dielektrische Spektroskopie zeigt ein bemerkenswertes Potential für die Untersuchung solcher Substanzen und als Anwendung im industriellen Prozess (siehe z.B. [4]). Mit dieser Methode gelang es, die Dimensionen von Füllstoffpartikel mit geringer Leitfähigkeit innerhalb einer Polymermatrix abzuschätzen [5, 6] und Parallelen zwischen mechanischem und elektrischem Verhalten in rußgefüllten Elastomeren aufzuzeigen [7].

Theorien zum Verständnis der dielektrischen Prozesse und den Stromleitungsmechanismen innerhalb dielektrisch inhomogener Mischungen werden seit dem Ende des 19. Jahrhunderts entwickelt. Es stellte sich aber heraus, dass diese Modelle für rußgefüllte Elastomere trotz Modifizierungen nur wenig geeignet sind. Gründe dafür sind die besondere Anordnungen des Rußes und der extreme Unterschied in der Leitfähigkeit bei ähnlichen Dielektrizitätszahlen der beiden Stoffe Ruß und Polymer. Deshalb gab es insbesondere in den letzten fünfzehn Jahren Bemühungen, ein besseres Modell zu finden.

Dieses fand man in der Perkolationstheorie, die zufällige Strukturen (Fraktale) sowohl ganz allgemein in der Natur vorkommend [8, 9] als auch in der Polymerwissenschaft [10, 11] beschreibt. Wenn es um die elektrischen Eigenschaften rußgefüllter Polymere geht, so stellt man sie sich im einfachsten Fall als ein Zufallsnetzwerk vor, das entsteht, wenn man statistisch sukzessiv kleine Teile der isolierenden Polymermatrix durch leitende Rußteilchen (Aggregate) ersetzt und anschließend die Diffusion der Elektronen auf den so gebildeten Leitungspfaden betrachtet. Im einfachsten Fall ist es möglich, die beiden betrachteten Elemente (Leiter und Nichtleiter) auf zwei verschiedene Widerstände zu verallgemeinern.

Eine besondere Bedeutung hat dabei der Perkolationsübergang bei der Perkolations- oder kritischen Konzentration. Hier hat sich soviel Ruß eingelagert, dass ein zusammenhängendes Netzwerk entsteht, das die gesamte Probe durchdringt. Bei Konzentrationen ober- und unterhalb der kritischen Konzentration werden statische und dynamische Größen durch Potenzfunktionen beschrieben, die von der Konzentration, bzw. von der Frequenz der angelegten Wechselspannung abhängen.

Da zwei benachbarte leitende Aggregate durch die dünne isolierende Zwischenschicht des bound rubber voneinander getrennt sind, können neben den reellen Widerständen kapazitative

Widerstände existieren. Um solche Effekte zu berücksichtigen, kann man anstelle eines Zufallsnetzwerks aus zwei reellen Widerständen eines aus zwei komplexen Widerständen betrachten. Die Lösung für dieses Problem existiert nur für einfache Fälle, wie für den Grenzfall eines Gemischs aus einem reellen Widerstand und einem rein kapazitiven Widerstand. Qualitativ bleibt das von der Perkolationstheorie vorhergesagte Verhalten unverändert, allerdings erhält man für die Exponenten der beschreibenden Potenzgesetze andere Werte.

So kann man z.B. zwei Rußpartikel, die über eine Schicht aus bound rubber miteinander verbunden sind durch ein Element einer Parallelschaltung von ohmschem Widerstand und Kondensator beschreiben. Auch in diesem Modell zeigt die Dielektrizitätszahl mit zunehmender Konzentration Potenzverhalten. Auch das Frequenzspektrum lässt sich für beide Fälle in einem weiten Bereich durch eine Potenzfunktion beschreiben, jedoch mit zum Teil anderen Exponenten als bei einem Netzwerk aus reinen Widerständen.

In der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Durchführung und Interpretation von dielektrischen Messungen an rußgefüllten Elastomeren. Zusätzlich wurden diese vorher mit Elektronenmikroskopie, Kleinwinkelröntgenstreuung und differentieller Kalorimetrie charakterisiert. Damit kann ein Vergleich zwischen diesen verschiedenen Methoden in Hinblick auf Informationsgewinn und Anwendbarkeit gezogen werden.

Am ausführlichsten wurde eine Probenserie untersucht, die verschiedene Konzentrationen an Ruß enthält, um den Perkulationsübergang anhand der komplexen dielektrischen Funktion bzw. der komplexen Leitfähigkeit in seiner Frequenzabhängigkeit genauer zu charakterisieren. Es wird aber auch darauf eingegangen, wie sich das dielektrische Verhalten ändert, wenn man das Polymer, die Art des Rußes und die Art des Einmischens von Ruß in das Polymer variiert.

Bisher wurden vergleichbare Messungen durch die vorgestellten Theorien qualitativ beschrieben. Erst neueste theoretische Modelle ermöglichen aus den Messungen auch quantitative Aussagen über die innere Geometrie der Proben zu gewinnen. Diese sollten in dieser Arbeit experimentell überprüft werden.

2 DIELEKTRISCHE RELAXATIONSSPEKTROSKOPIE

Bei der dielektrischen Relaxationsspektroskopie werden Bewegungen von elektrischen Dipolen und freien Ladungsträgern im elektrischen Feld untersucht. Im nachfolgenden Abschnitt sollen die Grundlagen dazu für ein homogenes und isotropes Medium vorgestellt werden, um die Grundgrößen der dielektrischen Spektroskopie einzuführen. Diese Beschreibung gilt für amorphe Polymere, die hier als Matrixmaterial verwendet werden. Weiterführende Literatur dazu ist zum Beispiel in den Arbeiten [12-15] gegeben. Danach folgt ein Abschnitt, der sich mit den Theorien zu heterogenen Medien befasst und eine Beschreibung der Messanordnung.

2.1 Dielektrische Relaxation in homogenen Medien

Im Fall von homogenen und isotropen Medien ist die Grundlage der Relaxation von elektrischen Dipolen deren Orientierung im elektrischen Feld, die zu einer Polarisation P führt (vgl. Abbildung 2.1).

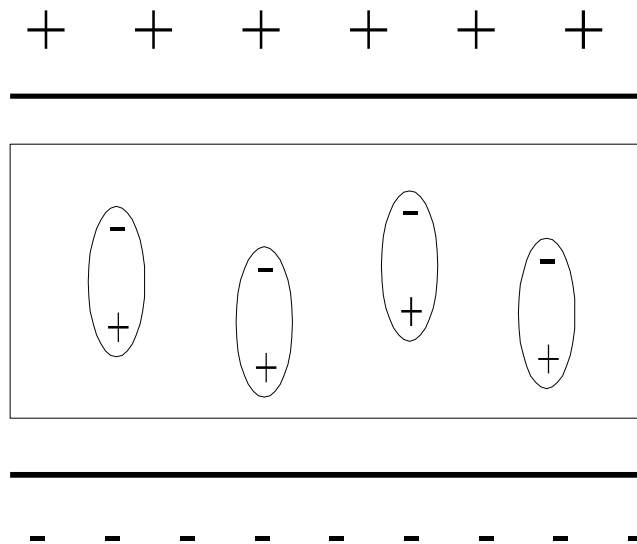


Abbildung 2.1: Ausrichtung von Dipolen im elektrischen Feld eines Plattenkondensators

Diese hängt von der Stärke des angelegten Feldes E und der dielektrischen Funktion ε ab:

$$P = (\varepsilon - 1)\varepsilon_0 E. \quad (2.1)$$

$\varepsilon_0 = 8.854 \text{ pF/m}$ ist die elektrische Feldkonstante.

Zunächst wird die Reaktion der Polarisation auf eine stufenförmige Änderung Der elektrischen Feldstärke von E_0 auf 0

$$E(t) = \begin{cases} E_0 & t < t_0 \\ 0 & t \geq t_0 \end{cases} \quad (2.2)$$

im Zeitbereich betrachtet (vgl. Abbildung 2.2).

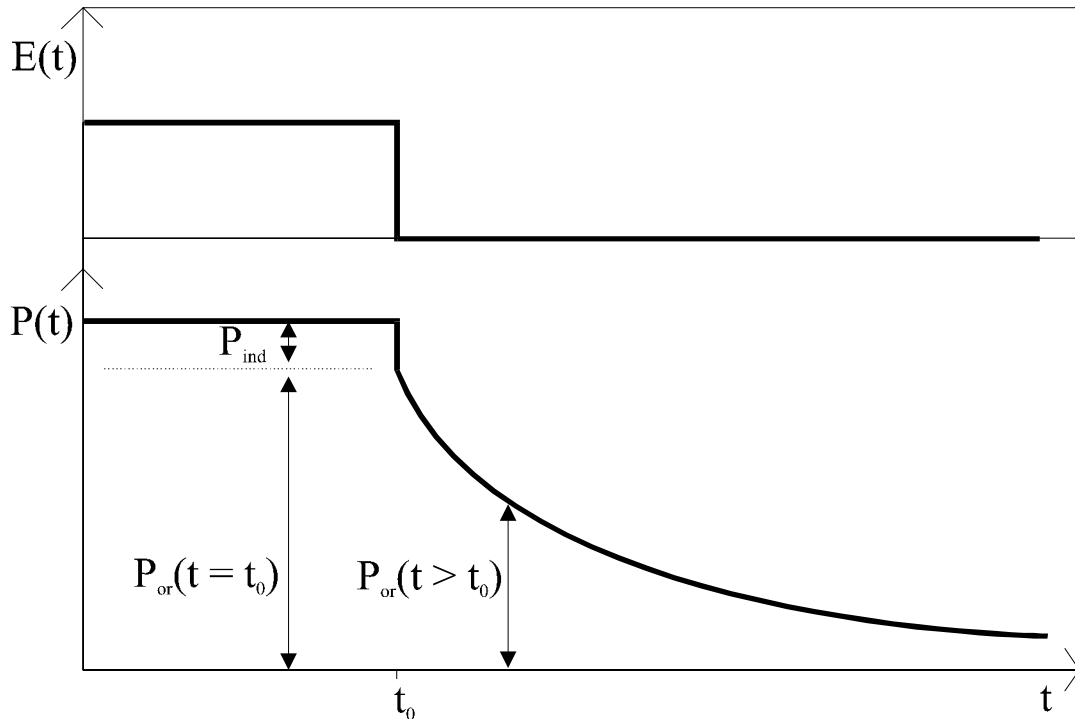


Abbildung 2.2: Stufenförmige Anregung $E(t)$ und davon abhängige Polarisation $P(t)$

Dabei unterscheidet man zwei Arten der Polarisation (P_{ind} und P_{or} , vgl. Abbildung 2.2). Bei P_{ind} handelt es sich um die Orientierung induzierter elektrischer Dipole, die nach Abschalten des angelegten Feldes nahezu instantan (Abklingzeit $\tau \leq 10^{-10}$ s) verschwindet. Bei P_{or} handelt es sich um die Ausrichtung permanenter elektrischer Dipole (Orientierungspolarisation), die eine sehr viel größere Abklingzeit besitzt.

In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wird aber keine Stufenfunktion, sondern eine harmonische Anregung durch das elektrische Feld

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (2.3)$$

mit der Amplitude E_0 verwendet. Dabei treten in Abhängigkeit von der Frequenz ω Änderungen im Amplitudenverhältnis zwischen Polarisation P und dem angelegten elektrischen Feld E und in der Phasenverschiebung zwischen diesen beiden Größen auf. Dies

beschreibt man zweckmäßigerweise dadurch, dass man die Größe ε aus Gleichung (2.1) durch die komplexe dielektrische Funktion

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (2.4)$$

ersetzt. Diese setzt sich aus dem Realteil ε' und dem Imaginärteil ε'' (dielektrischer Verlust) zusammen. Letzterer beschreibt die Dissipation elektrischer Energie in das System, z.B. durch Umwandlung in Wärme. Ein exemplarischer Verlauf dieser beiden Größen für eine Orientierungspolarisation ist in Abbildung 2.3 wiedergegeben. Weiter wird aus diesen beiden Größen der sogenannte Verlustwinkel $\tan \delta$ definiert:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \quad (2.5)$$

wobei δ dem Phasenwinkel zwischen Anregung und Antwort entspricht.

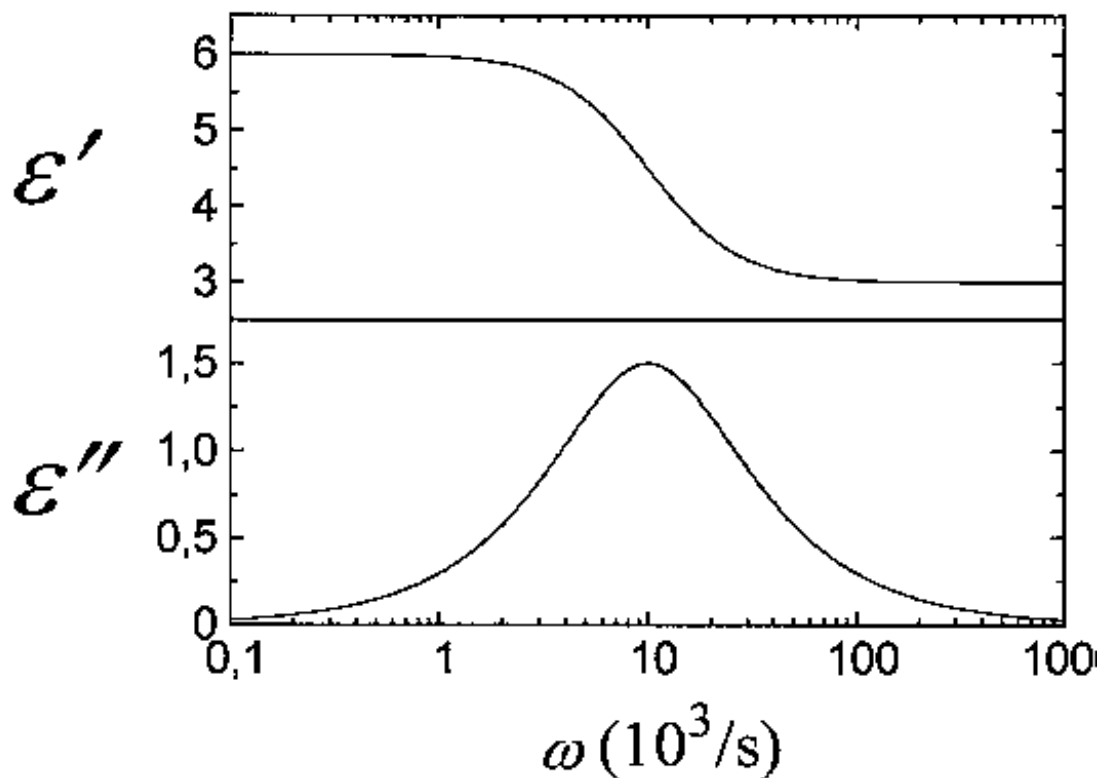


Abbildung 2.3: Verlauf von ε' und ε'' für einen Debye-Prozess, der den Gleichungen (2.6) und (2.7) folgt

Die Kurvenverläufe in Abbildung 2.3 ergeben sich aus den Debye-Gleichungen [16]:

$$\frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (2.6)$$

$$\frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (2.7)$$

Dabei bezeichnen ε_s und ε_∞ die Werte von ε' für kleine bzw. für große Frequenzen. Über sie definiert sich die Relaxationsstärke

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty \quad (2.8)$$

Für die Relaxationszeit τ gilt:

$$\tau = 1/\omega_{\max}, \quad (2.9)$$

mit der Kreisfrequenz ω_{\max} , bei welcher das Maximum der Absorptionskurve (ε'' in Abhängigkeit von der Frequenz) auftritt.

Die Debye-Gleichungen (2.6) und (2.7) beschreiben einen idealen Relaxator, d.h. dessen Wechselwirkung mit einem homogenen elektrischen Feld ist unabhängig von anderen Relaxatoren. In der Realität sind die beobachteten Maxima für ε'' vielfach breiter und asymmetrisch, weil Wechselwirkungen der Relaxatoren mit der Umgebung stattfinden. Um diesen nichtidealen Zustand beschreiben zu können, wurde von Havriliak und Negami folgender empirischer Ansatz für ε^* vorgeschlagen [17, 18]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon''(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon}{\left(1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha\right)^\beta} + \varepsilon_\infty \quad (2.10)$$

Darin stellt der Parameter α ein Maß für die Verbreiterung bzw. für den Anstieg der Tieffrequenzflanke eines Absorptionsmaximums im logarithmischen Frequenzspektrum dar, β ist ein Maß für die Asymmetrie. Gewöhnlich bestimmt man den Parameter $\alpha\beta$, der den Abfall der Hochfrequenzflanke eines Absorptionsmaximums im logarithmischen Frequenzspektrum beschreibt. Aus den in dieser Arbeit vorgenommenen Messungen wurden mit dem Kurvenanpassungsprogramm WinFit 2.6 der Firma Novocontrol GmbH auf der Basis der Havriliak-Negami-Gleichung die Werte für α , $\alpha\beta$, die Relaxationsstärke $\Delta\varepsilon$ und die Relaxationszeit τ_{HN} bestimmt.

2.2 Dielektrische Relaxation in heterogenen Medien

Das dielektrische Relaxationsverhalten von heterogenen Materialien wurde von vielen Autoren [12, 19- 22] beschrieben. Es zeigte sich bereits sehr früh, dass die beobachteten Werte für Polarisation und Verlusteffekte nicht allein mit Orientierungspolarisation von molekularen Dipolen beschrieben werden können. Insbesondere wurden häufig viel zu große Werte von der statischen Dielektrizitätszahl ϵ_s beobachtet. Man erkannte, dass diese starke Polarisation makroskopischer Natur ist und von Ladungen verursacht wird, die sich entlang von Grenzflächen zwischen den dielektrisch unterschiedlichen Komponenten des Materials ausbilden. Hier sollen nun die zwei wichtigsten Ansätze diskutiert werden.

Der erste Ansatz basiert auf einer Theorie Maxwells [23], die ein geschichtetes Dielektrikum aus Materialien mit verschiedenen dielektrischen Konstanten und Leitfähigkeiten beschreibt. Dabei legte er dar, dass sich an den Grenzflächen von Materialien mit unterschiedlichen Dielektrizitätszahlen und Leitfähigkeiten eine Grenzflächenladung ausbildet. Sie entsteht aufgrund einer Akkumulation von Ladungen, die aus den unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften herrührt. Zwischen diesen Ladungen bilden sich Polarisationen aus. Wegen der notwendigen Zeiten zur Umordnung der Oberflächenladungen beim Umschalten des äußeren elektrischen Feldes führen diese zu einer dielektrischen Relaxation. Wagner [24] entwickelte diese Theorie für eine geringe Konzentration kugelförmiger Teilchen in einer Matrix weiter. Sillars [25] erweiterte diesen Ansatz später auf andere Teilchenformen. Hanai [26] baute auf diesen Ansätzen auf und schuf eine Beschreibung, die auch für höhere Konzentrationen gilt.

Der zweite Ansatz basiert auf der Annahme, dass die Komponenten einer zweiphasigen Mischung von einem effektiven Medium umgeben sind (Effective Medium Approach). Diese Betrachtung beruht auf der Annahme, dass in einer Mittelung die dipolaren Felder heterogener Einschlüsse verschwinden.

2.2.1 Maxwell-Wagner-Sillars-Relaxation

2.2.1.1 Maxwells geschichtetes Dielektrikum

Die erste Theorie zu einem heterogenen dielektrischen Material behandelt ein senkrecht zu einem elektrischen Feld \vec{E} geschichtetes Dielektrikum (Abbildung 2.4). Innerhalb jeder Schicht n mit der Dicke a_n ist der Stoff homogen und bezüglich seiner dielektrischen

Eigenschaften isotrop, d.h. er besitzt darin die gleiche Dielektrizitätskonstante ϵ_n und die Leitfähigkeit σ_n . Von Schicht zu Schicht dagegen ändern sich allgemein diese Werte.

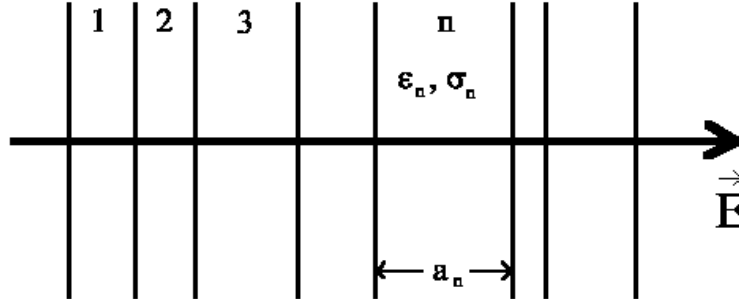


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines geschichteten Dielektrikums nach Maxwell

Verursacht durch das außen angelegte elektrische Feld \vec{E} , das sich in die lokalen elektrischen Felder E_n aufspaltet, fließen nun durch eine Fläche A sowohl ein Leitungsstrom

$$I_{C,n} = \sigma_n A E \quad (2.11)$$

als auch der Verschiebungsstrom

$$I_{D,n} = \epsilon_0 \epsilon_n A \frac{dE_n}{dt}. \quad (2.12)$$

Daraus ergibt sich ein Gesamtstrom

$$I = A \left(\sigma_n E_n + \epsilon_0 \epsilon_n \frac{dE_n}{dt} \right), \quad (2.13)$$

der in allen Schichten denselben Wert besitzen muss, sofern keine Ströme senkrecht zum angelegten elektrischen Feld auftreten.

Der Spannungsabfall in der n-ten Schicht ist gleich $a_n E_n$; folglich gilt für die Gesamtspannung U :

$$U = \sum_n a_n E_n. \quad (2.14)$$

Wartet man eine lange Zeit ($dt \rightarrow \infty$), so geht der Verschiebungsstrom gegen Null und der Gesamtstrom besteht nur aus dem Leitungsstrom, der dem Ohmschen Gesetz

$$I = \frac{U}{R} \quad (2.15)$$

folgt, mit einem Gesamtwiderstand von

$$R = \frac{1}{A} \sum_n \frac{a_n}{\sigma_n}. \quad (2.16)$$

Da sich die Materialparameter ε_n und σ_n von Schicht zu Schicht ändern, müssen sich auch der Leitungsstrom $I_{C,n}$ und der Verschiebungsstrom $I_{D,n}$ ändern, um den Gesamtstrom I zu erhalten. Deshalb akkumulieren sich an den Flächen zwischen den Schichten Grenzflächenladungen, die das lokale elektrische Feld entsprechend beeinflussen. Diese Grenzflächenladungen bilden elektrische Dipole, die später als Maxwell-Wagner-Dipole bezeichnet wurden (Abbildung 2.5).

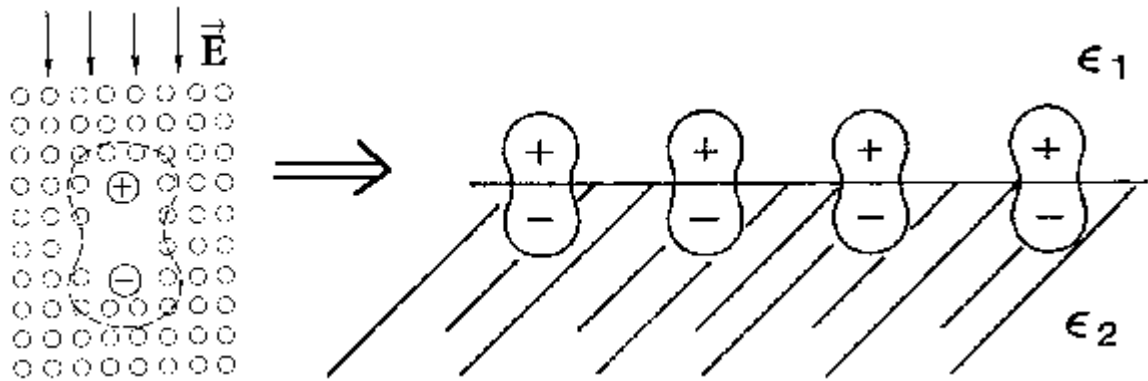


Abbildung 2.5: Grenzflächenladungen bilden elektrische Maxwell-Wagner-Dipole aus.

Der Aufbau der Dipole geschieht nicht instantan nach Anlegen des äußeren elektrischen Feldes, sondern ist ein dynamischer Prozess. Es dauert daher auch eine gewisse Zeit, bis die Dipole einer Änderung des angelegten Feldes folgen; im allgemeinen unterscheiden sich auch die Geschwindigkeiten, mit denen sich die Ladungen bewegen, die ein Umlagern der Dipole verursachen, von den Geschwindigkeiten, mit denen sich die Elektronen des Leitungsstromes durch die Schichten bewegen. Daraus ergeben sich charakteristische Zeiten in Abhängigkeit von den Schichtmaterialien und nicht zuletzt frequenzabhängige Verläufe von der dielektrischen Funktion $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$.

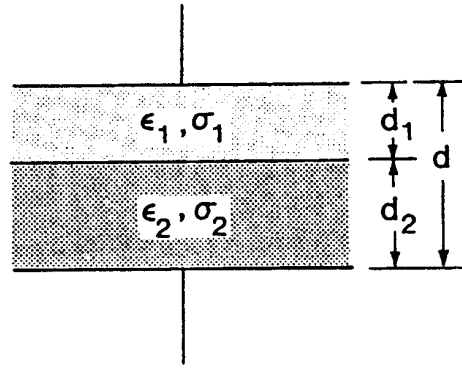


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines Kondensators mit geschichtetem Dielektrikum

Betrachtet man einen Kondensator, der mit zwei Medien gefüllt ist, die in zwei Schichten mit den Dicken d_i angeordnet sind (Abbildung 2.6), die jeweils die Permittivitäten ϵ_i und die Leitfähigkeiten σ_i besitzen, dann ergeben sich für dieses einfache Kompositsystem folgende Frequenzabhängigkeiten der dielektrischen Funktion [12]:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau_M^2} \quad (2.17)$$

und

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_S - \epsilon_\infty) \omega \tau_M}{1 + \omega^2 \tau_M^2} + \frac{\sigma}{\omega}, \quad (2.18)$$

mit

$$\epsilon_S = \frac{d(\epsilon_1 d_1 \sigma_2^2 + \epsilon_2 d_2 \sigma_1^2)}{(\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1)^2}, \quad (2.19)$$

$$\epsilon_\infty = \frac{d \epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 d_2 + \epsilon_2 d_1}, \quad (2.20)$$

$$\tau_M = \frac{\epsilon_0 (\epsilon_1 d_2 + \epsilon_2 d_1)}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1} \quad (2.21)$$

und

$$\sigma = \frac{d \sigma_1 \sigma_2}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1}. \quad (2.22)$$

Man erkennt, dass die Gleichungen (2.17) und (2.18) mit Ausnahme des Leitfähigkeitsterms σ/ω in ihrer mathematischen Form mit den Debye-Gleichungen übereinstimmen, die für den speziellen Fall der Dipolrelaxationen abgeleitet wurden. Diese

Gleichungen sind geeignet die verschiedenen Typen der Polarisationsrelaxationen gut zu beschreiben [27].

Für Systeme mit mehr als zwei Schichten gelten ebenfalls die Gleichungen (2.17) und (2.18), aber die Gleichungen für ε_s , ε_∞ und σ ändern sich zu

$$\varepsilon_s = d \frac{\sum_i \frac{d_i \varepsilon_i}{\sigma_i^2}}{\left(\sum_i \frac{d_i}{\sigma_i} \right)^2}, \quad (2.23)$$

$$\varepsilon_\infty = \frac{d}{\sum_i \frac{d_i}{\varepsilon_i}} \quad (2.24)$$

und

$$\sigma = \frac{d}{\sum_i \frac{d_i}{\sigma_i}}. \quad (2.25)$$

Diese Gleichungen liefern oft gute Beschreibungen von Oberflächeneffekten bei der Kontaktierung von Proben. Aus den Formeln ist ersichtlich, dass die Reihenfolge der Schichten nicht das dielektrische Verhalten des Systems verändert. Demnach kann Gleichung (2.19) für den Fall einer leitenden Schicht der Dicke d_2 zwischen zwei isolierenden Schichten (Gesamtdicke beider isolierender Schichten d_1 , Dielektrizitätszahl ε_1) zu

$$\varepsilon_s = \left(1 + \frac{d_2}{d_1} \right) \varepsilon_1 \quad (2.26)$$

vereinfacht werden.

2.2.1.2 Wagners Theorie für leitende Kugeln in isolierender Matrix

Wagner [24] griff 1914 die grundlegenden Überlegungen Maxwells auf und erweiterte sie auf ein Dielektrikum, das aus einer Grundsubstanz bestand, in die kleine Kügelchen einer anderen Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeit eingebettet sind. Diese rufen eine Störung des elektrischen Feldes hervor, die innerhalb der Kugel und in seiner näheren Umgebung berücksichtigt werden muss, in weiter Entfernung zur Kugel aber vernachlässigbar klein wird. Eine solche Störung muss mehrere Bedingungen erfüllen: Die Feldlinien dürfen beim Gang

durch die Grenze der beiden Dielektrika keine Unstetigkeit in Richtung und Stärke aufweisen und sie müssen im Unendlichen wieder unverändert vorliegen.

Auf diesen Voraussetzungen entwickelte Wagner eine Gleichung für die komplexe dielektrische Funktion. Er nahm vereinfachend an, dass es sich um leitende Kugeln in einer isolierenden Matrix handelt, wobei Kugeln und Matrix die Dielektrizitätszahlen ε_1 und ε_2 besitzen. Der Abstand wird als sehr groß gegenüber dem Kugelradius angenommen. Wagner erhält als Lösung auch hier wie bei Maxwell Debye-artige Kurvenverläufe für den reellen und imaginären Anteil der dielektrischen Funktion ε^* [28]:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau_{MW}^2} \quad (2.27)$$

und

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau_{MW}}{1 + \omega^2 \tau_{MW}^2}. \quad (2.28)$$

Nun aber ist

$$\varepsilon_s = \varepsilon_1(1 + 3q) \quad (2.29)$$

und

$$\varepsilon_\infty = \varepsilon_1 \left(1 + 3q \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right). \quad (2.30)$$

Dabei gibt q die Volumenkonzentration im Verhältnis zum Gesamtvolumen der eingebetteten Kugeln an. Der Leitfähigkeitsterm in Gleichung (2.28) entfällt, da die Gesamtleitfähigkeit infolge der isolierenden Matrix verschwindet. Der Anstieg von ε' zu kleinen Frequenzen hin hängt also vom Anteil der leitenden Kugeln ab. Die Relaxationszeit ist durch

$$\tau_{MW} = \frac{\varepsilon_0(2\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{\sigma} \quad (2.31)$$

gegeben. Dabei entspricht σ der Leitfähigkeit der Kugeln.

Es ist bemerkenswert, dass in Gleichung (2.31) die Relaxationszeit lediglich von den Stoffeigenschaften, nicht aber vom Füllgrad bzw. von der Teilchengröße abhängig ist. Die Ursache dafür ist, dass Wagner in seiner Arbeit den Abstand zwischen den Kugeln als sehr groß gegenüber ihrem Radius voraussetzte, damit die Kugeln sich nicht gegenseitig

beeinflussen. Deshalb muss q ausreichend klein sein, um diese Bedingung zu erfüllen. In [19] wird diese Grenze nach oben hin zu 20% abgeschätzt, in [27] dagegen nur 10%.

Abschließend sei zu erwähnen, dass van Beek [27] Gleichung (2.29) für eine zu drastische Näherung hält. Er schlägt deshalb eine auf Arbeiten Hanais [26] aufbauende Formel vor:

$$\varepsilon_s = \varepsilon_1 \left(\frac{1+2q}{1-q} \right). \quad (2.32)$$

2.2.1.3 Sillars' Erweiterung der Maxwell-Wagner-Theorie

Während Wagner seine Theorie nur für kugelförmige Füllstoffe mit verschiedenen Leitfähigkeiten ausarbeitete, griff Sillars Wagners Behandlung des Problems auf und brachte in die Theorie nicht nur verschiedene Leitfähigkeiten von Füllstoff und Matrix, sondern auch verschiedene Formen des Füllstoffs ein. Die Gleichungen (2.17) und (2.18) gelten auch hier, allerdings verändern sich die Werte der Dielektrizitätszahlen ε_s und ε_∞ als auch die Relaxationszeit τ_{MWS} zu [25 - 27, 29]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_s = \varepsilon_1 & \frac{\sigma_1 + [A(1-q) + q](\sigma_2 - \sigma_1)}{\sigma_1 + A(1-q)(\sigma_2 - \sigma_1)} + \\ & + q\sigma_1 \frac{\sigma_1 + A(\sigma_2 - \sigma_1)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - [\varepsilon_1 + A(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)](\sigma_2 - \sigma_1)}{[\sigma_1 + A(1-q)(\sigma_2 - \sigma_1)]^2} \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$\varepsilon_\infty = \varepsilon_1 \frac{\varepsilon_1 + [A(1-q) + q](\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1 + A(1-q)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \quad (2.34)$$

und

$$\tau_{MWS} = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon'_1 + A(1-q)(\varepsilon'_2 - \varepsilon'_1)}{\sigma_1 + A(1-q)(\sigma_2 - \sigma_1)}. \quad (2.35)$$

Hierbei kennzeichnen der Index 1 die Eigenschaften der umgebenden Matrix und der Index 2 die Eigenschaften des Füllstoffes. Der Parameter q gibt die Volumenkonzentration des Füllstoffes wieder.

Für den Füllstoff wird eine allgemein elliptische Form angenommen. Die Teilchen sind zufällig verteilt, sind aber bezüglich des Feldes gleich orientiert, d.h. man erhält die Ellipsoiden aus einem Dehnen oder Stauchen von Kugeln parallel zur Feldrichtung. Sie besitzen die Hauptachsen a und b . Aus ihnen bestimmt sich der Depolarisierungsfaktor A [30] entlang der Achse a im Fall eines länglichen Ellipsoiden ($a > b$) zu

$$A = \frac{-1}{(a/b)^2 - 1} + \frac{a/b}{[(a/b)^2 - 1]^{3/2}} \ln \left[(a/b) + \sqrt{(a/b)^2 - 1} \right] \quad (2.36)$$

und im Falle eines flachen Ellipsoids ($a < b$) zu

$$A = \frac{1}{1 - (a/b)^2} - \frac{a/b}{[1 - (a/b)^2]^{3/2}} \arccos(a/b). \quad (2.37)$$

Im Falle von Kugeln ($a = b$) ist

$$A = 1/3.$$

Der Verlauf von A ist in Abbildung 2.7 dargestellt:

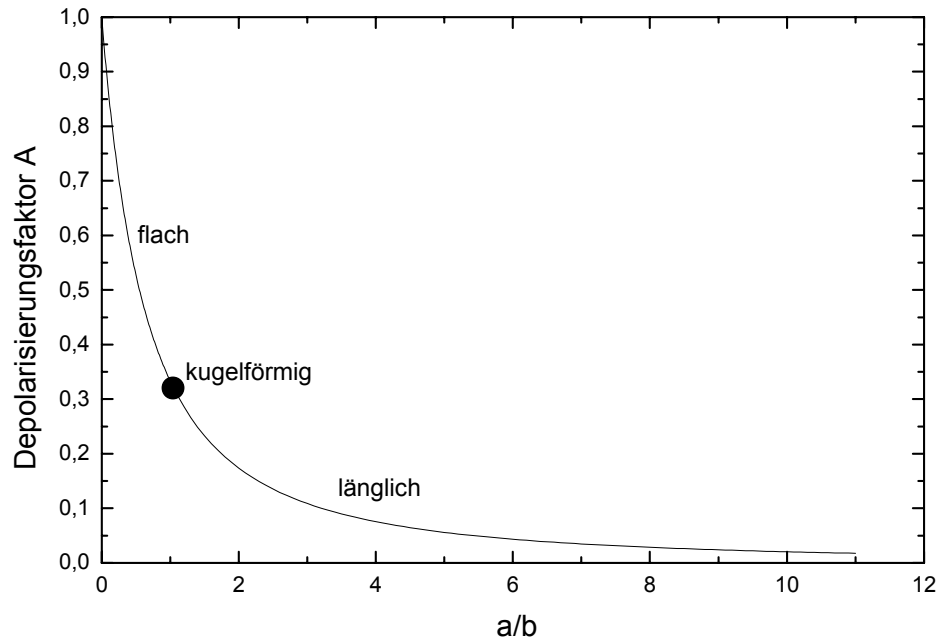


Abbildung 2.7: Verlauf des Depolarisierungsfaktors in Abhängigkeit von den Hauptachsenverhältnissen des Füllstoffes

Für den Fall, dass wenig leitendes Material in eine isolierende Matrix eingebettet ist ($q \ll 1$ und $\sigma_2 \gg \sigma_1$), gehen die Gleichungen (2.33) bis (2.35) über in

$$\varepsilon_s \approx \varepsilon_1 \left(1 + \frac{q}{A} \right), \quad (2.38)$$

$$\varepsilon_\infty \approx \varepsilon_1 \left[1 + \frac{q(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1 + A(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \right] \quad (2.39)$$

und

$$\tau_{MWS} \approx \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_1 + A(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{A\sigma_2}. \quad (2.40)$$

Nimmt man nun noch an, dass der Füllstoff kugelförmig ist ($A = 1/3$), dann entsprechen die Gleichungen denen, die von Wagner hergeleitet worden waren (Gleichungen (2.27) bis (2.31)).

2.2.1.4 Hanais Ansatz für hohe Füllstoffkonzentrationen

Die theoretischen Modelle Wagners und Sillars sind in ihrer Anwendung auf kleine Konzentrationen des Füllstoffes beschränkt. Wie Sillars griff Hanai die Arbeit Wagners auf, aber nicht mit dem Ziel, andere Füllstoffformen einzuführen, sondern um die Theorie auf größere Füllgrade zu erweitern. Dazu entwickelte er aufbauend auf Vorarbeiten von Bruggeman [31] einen Ansatz zur Berücksichtigung hoher Füllstoffkonzentrationen. Hanai berechnete den infinitesimalen Anstieg der Dielektrizitätszahl eines homogen gemischten Dielektrikums, nachdem eine infinitesimale Menge des anfänglich geringen Füllstoffes in zufälligen Positionen in das Material eingebracht worden war. Diese infinitesimalen Anstiege werden dann zur eigentlichen Dielektrizitätszahl des gemischten Dielektrikums aufintegriert. und folgende Beziehung für die komplexe dielektrische Funktion ε^* ermittelt:

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_2^*}{\varepsilon_1^* - \varepsilon_2^*} \left(\frac{\varepsilon_1^*}{\varepsilon^*} \right)^{1/3} = 1 - q \quad (2.41)$$

Dabei kennzeichnen der Index 1 wieder die Eigenschaften der umgebenden Matrix und der Index 2 die Werte des Füllstoffes. Der Kurvenverlauf ist hier nun nicht mehr vom Debye-Typ, sondern breiter [22]. Ein theoretische Ausdruck für die Relaxationszeit wurde nicht gefunden, aber Hanai [26] leitete für den Fall von kugelförmigen Teilchen in einem zweikomponentigen System die Gleichung für ε_s , bzw. ε_∞ ab:

$$\varepsilon_s \left(\frac{3}{\sigma - \sigma_2} - \frac{1}{\sigma} \right) = 3 \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\sigma_2 - \sigma_1} + \frac{\varepsilon_2}{\sigma - \sigma_2} \right) - \frac{\varepsilon_1}{\sigma_1} \quad (2.42)$$

und

$$\frac{\varepsilon_\infty - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \sqrt[3]{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_\infty}} = 1 - q. \quad (2.43)$$

Der Parameter q gibt die Volumenkonzentration des Füllstoffes an. Die Gleichstromleitfähigkeit des gesamten Dielektrikums σ wird für diesen Fall durch die Gleichung

$$\frac{\sigma - \sigma_2}{\sigma_1 - \sigma_2} \sqrt[3]{\frac{\sigma_1}{\sigma}} = 1 - q \quad (2.44)$$

bestimmt.

Für den Spezialfall, dass leitfähige Teilchen in eine isolierende Matrix eingebettet sind ($\sigma_2 \gg \sigma_1$), reduziert sich Gleichung (2.42) zu

$$\varepsilon_s = \varepsilon_1 \frac{\sigma(\sigma_2 - \sigma)}{\sigma_1(2\sigma + \sigma_2)}. \quad (2.45)$$

Sollte die gesamte Probe zusätzlich noch isolierend sein ($\sigma_2 \gg \sigma$) ergibt sich

$$\varepsilon_s = \frac{\varepsilon_1}{(1 - q)^3}. \quad (2.46)$$

Eine Erweiterung von Hanais Ansatz auf elliptisch geformten Füllstoffe findet sich in [32].

2.2.2 Effective Medium Approach

Ein anderer Ansatz als das Aufintegrieren infinitesimaler Mengen (vgl. Kap. 2.2.1.4) zum Erreichen hoher Füllstoffkonzentrationen ist der Effective Medium Approach, der ebenfalls auf Bruggeman [31] basiert. Hierbei geht man davon aus, dass Teilchen in einer Matrix eingebettet sind, die aus einem Gesamtsystem der übrigen statistisch gemischten Komponenten besteht, dem „Effective Medium“ (Abbildung 2.8). Für dieses „Effective Medium“ hat Bruggeman fünf Annahmen getroffen:

- Der Körper besteht aus homogenen isotropen Elementen zweier oder mehrerer Substanzen, wobei jedes Element sehr viele Atome enthält.
- Alle Elemente sind sehr klein gegen die Dimensionen des gesamten inhomogenen Dielektrikums.
- Die Elemente sind regellos verteilt.
- Die verschiedenen Substanzen sind gleichwertig, d.h. sie zeigen in etwa dieselben Formen auf.

- Die Elemente schließen fest zusammen ohne merklich isolierende Zwischenschichten.

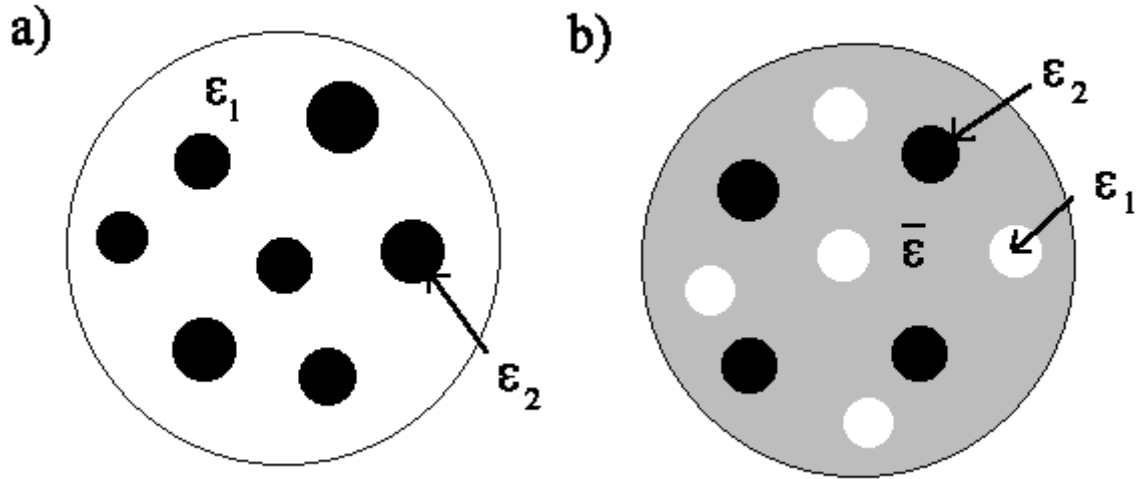


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Vergleiches zwischen MWS-Theorie (a) und Effective Medium Approach (b)

Mit diesen Annahmen leitete Böttcher [33] eine Formel ab, mit der sich die Dielektrizitätszahl $\bar{\epsilon}$ eines Mediums mit kugelförmigen Einschlüssen berechnen lässt. Polder und Van Santen und später Hsu et al. [34, 35] entwickelten diesen Ausdruck für elliptisch geformte Teilchen weiter zu (Index 1: Matrix, Index 2: Füllstoff, A : Depolarisierungsfaktor):

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_1 + q \frac{\bar{\epsilon}(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{\bar{\epsilon} + A(\epsilon_2 - \bar{\epsilon})}. \quad (2.47)$$

Aus dem Vergleich zwischen den Gleichungen (2.47) und (2.39) fand Mandel [36] heraus, dass die Rechnungen Sillars auch für höhere Konzentrationen gelten, sofern $\epsilon_2 \ll \epsilon_1$ ist. Die Gleichung (2.47) ist quadratisch in $\bar{\epsilon}$, und zur besseren Handhabbarkeit sind von Mandel verschiedene Näherungslösungen hergeleitet worden. Hier gelten wieder die Gleichungen (2.27) und (2.28). Ergebnisse für die Größen ϵ_∞ , ϵ_S und τ_{Mandel} sind unter der Maßgabe, dass der Füllstoff eine höhere Dielektrizitätszahl als die Matrix besitzt ($\epsilon_2 \gg \epsilon_1$):

$$\epsilon_\infty = \epsilon_1 + q \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)[(1-A)\epsilon_1 + q(\epsilon_2 - \epsilon_1)]}{(1-A)[\epsilon_1 + (A+q)(\epsilon_2 - \epsilon_1)]}, \quad (2.48)$$

$$\varepsilon_s = \varepsilon_1 + q \frac{A(1-A-q)\varepsilon_1(\sigma_2 - \sigma_1)^2 + (1-A)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\sigma_1^2 + 2q\sigma_1(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(\sigma_2 - \sigma_1)}{(1-A)[\sigma_1 + (A+q)(\sigma_2 - \sigma_1)]^2} \quad (2.49)$$

und

$$\tau_{Mandel} = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_1 + (A+q)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\sigma_1 + (A+q)(\sigma_2 - \sigma_1)}. \quad (2.50)$$

2.3 Messverfahren

Das verwendete Messprinzip zur Bestimmung von $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i \varepsilon''(\omega)$ beruht auf der Messung des komplexen Widerstands (Impedanz) eines Kondensators im elektrischen Wechselfeld [37]. Das Grundprinzip der verwendeten Messanordnung für niedrigere Frequenzen (bis ca. 100 kHz) zeigt. Abbildung 2.9:

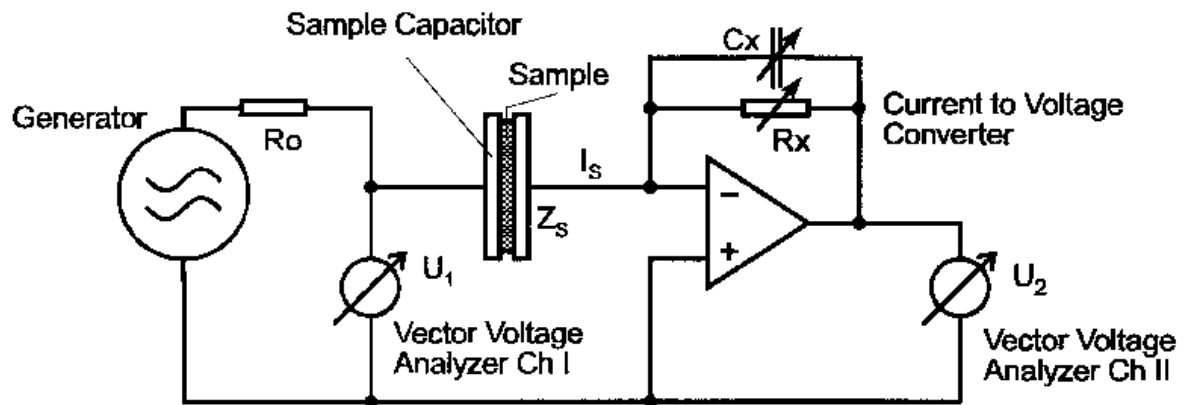


Abbildung 2.9: Prinzip der Impedanzmessung bei niedrigen Frequenzen

Dabei legt man an einen mit der Probensubstanz gefüllten Kondensator die Wechselspannung U_1 aus einem Generator an, deren Amplitude und Phase bekannt sind. Der Widerstand R_0 dient zum Schutz der Elektronik, falls die Impedanz zu gering wird. Der Probenstrom I_s fließt in den invertierenden Eingang eines Operationsverstärkers, der sowohl eine variable Kapazität C_x , als auch den Widerstand R_x in einem Rückkopplungskreis besitzt. Die Kapazität C_x kann bei der verwendeten Anlage in einem Bereich zwischen 200 pF und 2200 pF geschaltet werden; der Widerstand R_x kann zwischen 10Ω und $1 T\Omega$ in logarithmischen Intervallen mit dem Faktor 10 variiert werden. Nun wird eine Kombination zwischen R_x und C_x so gesucht, dass die Spannung U_2 des Operationsverstärkers im gut

messbaren Bereich des Analysators liegt (200 mV – 5 mV). U_2 steht also mit dem Probenstrom I_s in folgender Beziehung:

$$I_s = -\frac{U_2}{Z_x} \quad (2.51)$$

mit

$$Z_x = \left(R_x^{-1} + i\omega C_x \right)^{-1} \quad (2.52)$$

und der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$.

Für einen idealen Operationsverstärker ist die Eingangsimpedanz unendlich und die Ausgangsimpedanz verschwindend gering. Damit korrespondiert U_1 mit der Spannung am Probenkondensator, da für die Spannung an den beiden Eingängen $U_- = U_+ = 0$ gilt. Unter diesen Annahmen und unter Einsetzen der Gleichung (2.51) berechnet sich die Probenimpedanz nach

$$Z_s = \frac{U_1}{I_s} = -\frac{U_1}{U_2} Z_x. \quad (2.53)$$

Die eigentliche Messgröße, die komplexe dielektrische Funktion $\varepsilon^*(\omega)$, ergibt sich aus dem Vergleich der Probenimpedanz Z_s mit der Leerimpedanz $Z_0 = (i\omega C_0)^{-1}$, die einem ungefüllten Kondensator mit der Kapazität C_0 entspricht:

$$\varepsilon^* = \frac{Z_s}{Z_0} \quad (2.54)$$

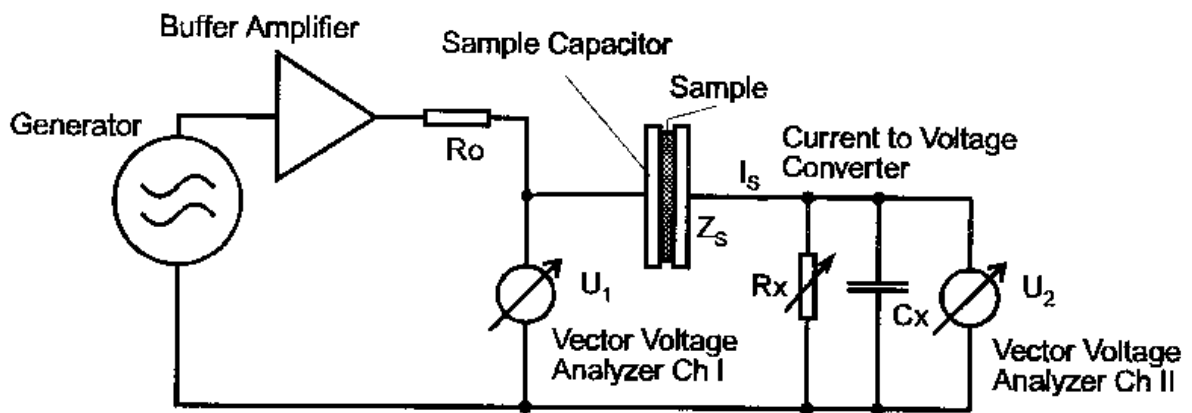


Abbildung 2.10: Prinzip der Impedanzmessung bei hohen Frequenzen

Um eine gute Leistung beim Messen der Impedanzen zu erreichen, ist der Operationsverstärker so gewählt, dass er sehr kleine Ströme (hier bis 40 fA) detektieren kann. Andererseits sind solche Verstärker auf einen Frequenzbereich unter 100 kHz beschränkt. Deshalb wird bei hohen Frequenzen ein anderes Prinzip der Strom-Spannungs-Konvertierung verwendet (Abbildung 2.10).

Die Wechselspannung des Generators steuert einen Zwischenverstärker, der den Probenstrom von dem Analysator entkoppelt. Im Gegensatz zur niederfrequenten Messung ist die aktive Strom-Spannungs-Konvertierung durch eine passive Kombination aus den parallel geschalteten Widerstand R_x und Kapazität C_x ersetzt. Für ideale Komponenten berechnet sich die Probenimpedanz nach

$$Z_S = Z_X \frac{1 - m_S}{m_S} \quad (2.55)$$

mit

$$m_S = \frac{U_2}{U_1} \quad (2.56)$$

und Z_X aus Gleichung (2.52).

In der Praxis gibt es keine idealen Komponenten, und man erhält zusätzliche Impedanz aus den Leitungen und den internen elektronischen Bauteilen. Diese Effekte verursachen einen Fehler von einigen Prozent und werden über eine Referenzmessung kompensiert. Dabei wird bei einer Messung zwischen der Probenimpedanz und einer geeigneten Referenzimpedanz umgeschaltet und beide Spannungen gemessen. Durch den Vergleich der beiden Ergebnisse werden alle internen Impedanzen eliminiert.

Die dielektrischen Messungen wurden mit Hilfe eines Vektor-Analysators vom Typ Solartron SI1260 in Kombination mit einem Novocontrol BDC (Broadband Dielectric Converter) durchgeführt. Der mögliche Frequenzbereich liegt zwischen 10 μ Hz und 10 MHz.

Die Temperierung erfolgte durch eine Gasstromheizung vom Typ Quatro Cryosystem der Firma Novocontrol GmbH, die einen Temperaturbereich von -160 °C bis 450 °C ermöglicht bei einer Genauigkeit von $0,1$ °C.

3 ALLGEMEINE VORSTELLUNGEN ZUR BESCHREIBUNG RUßGEFÜLLTER ELASTOMERE

Es ist bekannt, dass sich Ruß innerhalb einer Elastomermatrix zu einem Netzwerk anordnet [2]. Diese Netzwerke kann man als Perkolationsstrukturen von Rußaggregaten betrachten, die selbst wiederum aus Clustern von Primärteilchen bestehen und von einer dünnern isolierenden Schicht bound rubber umgeben sind (Abbildung 3.1).

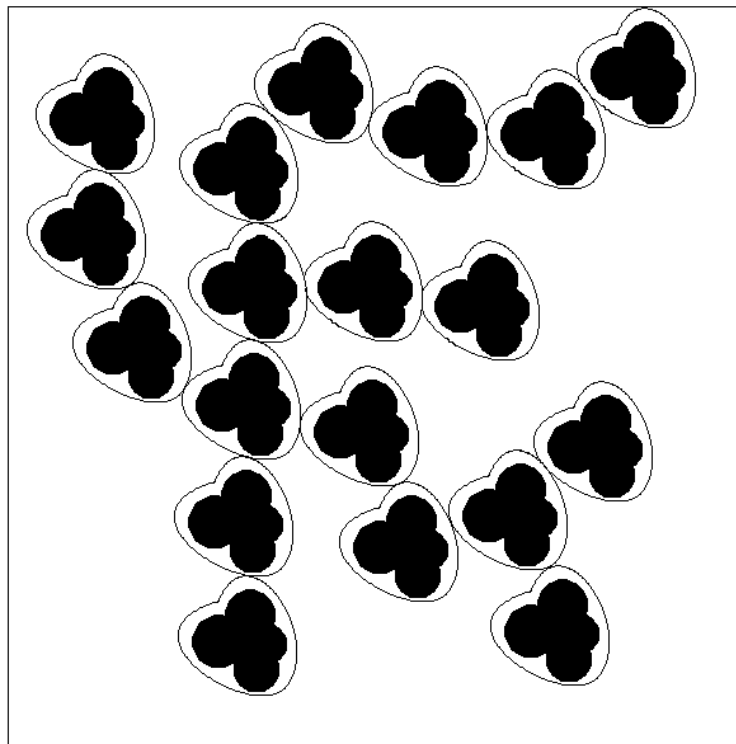


Abbildung 3.1: Schematische Perkolationsstruktur eines Rußnetzwerkes, schwarzer Kreis: Primärpartikel, weiß umzeichnet: von bound rubber umgebenes Aggregat

Solche komplexe Strukturen konnten in den letzten Jahrzehnten erfolgreich mit den Vorstellungen der fraktalen Geometrie beschrieben werden. Diese Vorstellungen sollen in diesem Kapitel erläutert werden. Zunächst werden allgemeine Grundbegriffe eingeführt und Beispiele für fraktale Dimensionen dargestellt. Danach wird gezeigt, wie sich fraktale Dimensionen für die Masse und die Rauigkeit mit Hilfe von Streumessungen ermitteln lassen. Am Ende dieses Kapitels werden zwei Modelle vorgestellt, aus denen sich Beschreibungen für die Stromleitfähigkeit auf Perkolationsstrukturen ableiten lassen: Dabei

geht das RC-Modell von einer Perkulationsstruktur aus, die aus einem zufälligen Gemisch von Kondensatoren und Widerständen besteht. Das Diffusionsmodell betrachtet diffundierende Teilchen auf einer Perkulationsstruktur aus Leitern und Nichtleitern.

3.1 Grundbegriffe

Viele zufällige statistische Strukturen zeigen eine Symmetrie, wie man sie auch von geordneten Systemen her kennt. Sie sind selbstähnlich, d.h. ein Objekt sieht auf vielen Skalen der Beobachtung gleich aus. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist eine Schneeflocke, deren Muster sich in einzelnen Ästen immer wieder auf sich selbst abbildet.

Solche Strukturen (Fraktale) lassen sich in zwei Kategorien einteilen: zufällige (wie die Schneeflocke) und nichtzufällige (mathematisch konstruiert [38]). Fraktalität innerhalb der Physik gehört zur ersten Kategorie, deshalb soll nur diese in den folgenden Seiten näher erläutert werden. Die Erläuterungen zu diesem Thema stützen sich im wesentlichen auf die Arbeiten von Bunde und Havlin [39, 40].

3.1.1 Perkolation als kritisches Phänomen

Als ein einfaches Perkolationmodell für ein ungeordnetes System aus Leitern und Nichtleitern kann man sich zunächst ein Gitter vorstellen, dessen Gitterpunkte mit einer Wahrscheinlichkeit p leitfähig sind und mit der Wahrscheinlichkeit $1-p$ isolierend. Ein Strom kann selbstverständlich nur zwischen benachbarten leitenden Gitterpunkten fließen.

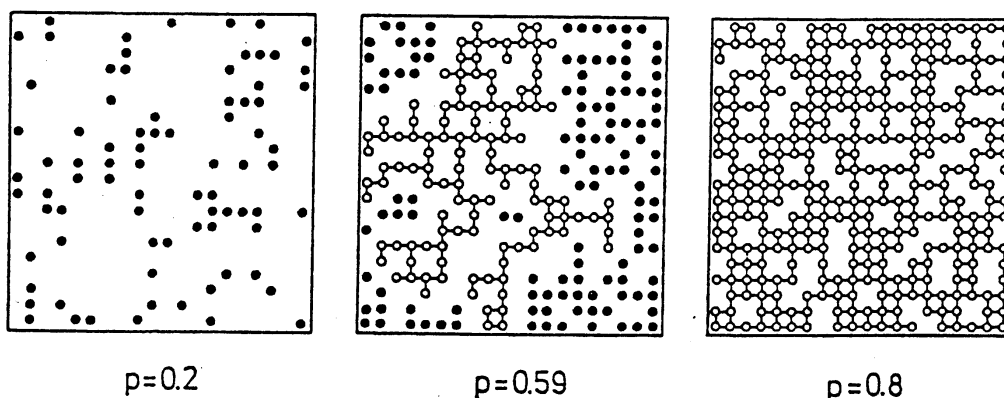


Abbildung 3.2: Quadratgitter, dessen Plätze mit drei verschiedenen Wahrscheinlichkeiten p besetzt sind ($p_c = 0,59$). Besetzte Nachbarplätze gelten als zusammenhängend und gehören zum selben Cluster. Finite Cluster sind schwarz, infinite weiß gekennzeichnet.

Bei einer niedrigen Konzentration p sind die leitenden Gitterpunkte nahezu isoliert voneinander oder formen kleine voneinander getrennte Cluster (Abbildung 3.2, links). Ein durchgehender Leitungspfad von einer zur anderen Seite durch die Probe existiert nicht, deshalb ist das gesamte Gitter ein Isolator. Ist p dagegen groß, gibt es statt dessen viele Leitungspfade, und die Probe ist ein Leiter (Abbildung 3.2, rechts).

Zwischen diesen beiden Konzentrationen muss es also eine Schwellenkonzentration p_C geben, bei der sich ein erster Leitungspfad durch die Probe ausbildet (Abbildung 3.2, Mitte). Bis zu diesem Wert wächst die durchschnittliche Größe der einzelnen verteilten Cluster. Nun existiert ein Cluster, der die Kanten des Gitters verbindet, ein infinites Cluster. Dieser Vorgang wird als Perkulationsübergang bezeichnet.

Im Kontrast zu thermischen Phasenübergängen, bei denen der Übergang zwischen zwei Phasen bei einer kritischen Temperatur eintritt, ist der Perkulationsübergang ein geometrischer Phasenübergang, bei der p die Rolle der Temperatur übernommen hat. Steigert man nach dem Übergang p weiter, steigt die Größe des infiniten Clusters. Gleichzeitig sinkt die durchschnittliche Größe der nicht verbundenen und übrig gebliebenen finiten Cluster.

Der Perkulationsübergang ist durch die geometrischen Eigenschaften der Cluster nahe bei p_C charakterisiert. Dabei ist eine wichtige Größe die Wahrscheinlichkeit P_∞ , mit der ein Punkt des Gitters zum infiniten Cluster gehört. Für $p < p_C$ existieren nur finite Cluster und dementsprechend ist $P_\infty = 0$. Für $p > p_C$ steigt P_∞ mit p mit folgender Potenzfunktion an:

$$P_\infty \propto (p - p_C)^\beta. \quad (3.1)$$

P_∞ bezeichnet man als Ordnungsparameter.

Die mittlere Größe der finiten Cluster wird durch die Korrelationslänge ξ beschrieben. Sie wird durch den mittleren Abstand zwischen zwei Punkten desselben Clusters definiert. Wenn sich p an p_C annähert, wächst sie mit

$$\xi \propto |p - p_C|^{-\nu} \quad (3.2)$$

an, wobei der Exponent ν ober- und unterhalb des Übergangs den selben Wert besitzt. Die durchschnittliche Zahl Σ der Punkte innerhalb eines finiten Clusters divergiert ebenso,

$$\Sigma \propto |p - p_C|^{-\nu'}, \quad (3.3)$$

mit dem gleichen Exponenten γ ober- und unterhalb von p_c . Für die Größen ξ und Σ wird über alle finiten Clusters im Gitter gemittelt.

Die Exponenten β , ν und γ beschreiben das kritische Verhalten der mit einem Perkolationsübergang verbunden typischen Größen und werden deshalb kritische Exponenten genannt. Sie sind universell und hängen in diesem Modell lediglich von der Dimension d des Gitters ab. Tabelle 3.1 zeigt die Werte für die kritischen Exponenten β , ν und γ für zwei und drei Dimensionen. Sie gehen aus geometrischen Überlegungen hervor, wobei für $d = 2$ exakte Lösungen existieren, die Exponenten für $d = 3$ jedoch aus Simulationen bestimmt werden müssen. Kritische Exponenten physikalischer Eigenschaften können in ihren Werten davon abweichen.

	$d = 2$	$d = 3$
β : Ordnungsparameter P_∞	$5/36$	$0,417 \pm 0,003$
ν : Korrelationslänge ξ	$4/3$	$0,875 \pm 0,008$
γ : Durchschnittliche Clustergröße Σ	$43/18$	$1,795 \pm 0,005$

Tabelle 3.1: Exakte und genäherte Werte für die kritischen Exponenten [39]

3.1.2 Die fraktale Dimension

Die Grundlage der Fraktalität bildet die fraktale Dimension: diese Dimension von fraktalen Strukturen ist mit der „altgewohnten“ geometrischen Dimension vergleichbar, allerdings weicht sie in ihren Werten von dieser ab und ist in vielen Fällen nicht ganzzahlig. In diesem Abschnitt sollen beispielhaft zwei fraktale Dimensionen bestimmt werden. Zum einen die fraktale Dimension der Massenbelegung d_m für das in Abbildung 3.2 gezeigte Gitter, zum anderen die fraktale Dimension d_w des Weges eines auf dieser Struktur zufällig diffundierenden Teilchens.

3.1.2.1 Fraktale Dimension der Massenbelegung

Zunächst seien die Punkte des Gitters vollständig besetzt mit Teilchen der Masse 1 ($p = 1$). Legt man nun an einen willkürlichen Ort einen Kreis mit einem Radius r in das Gitter, so folgt für die Masse

$$M(r) \propto r^d, \quad (3.4)$$

mit $d = 2$ (für 3 Dimensionen analog). Wiederholt man diese Berechnung der Masse für $p < 1$, so repräsentiert $M(r)$ den Durchschnitt über viele verschiedene Clusterkonfigurationen. In dem untersuchten Kreis befinden sich „Löcher“, die Masse wird also kleiner werden. Für sie gilt nun:

$$M(r) \propto r^{d_m}, \quad (3.5)$$

mit der fraktalen Dimension der Massenbelegung $d_m < d$.

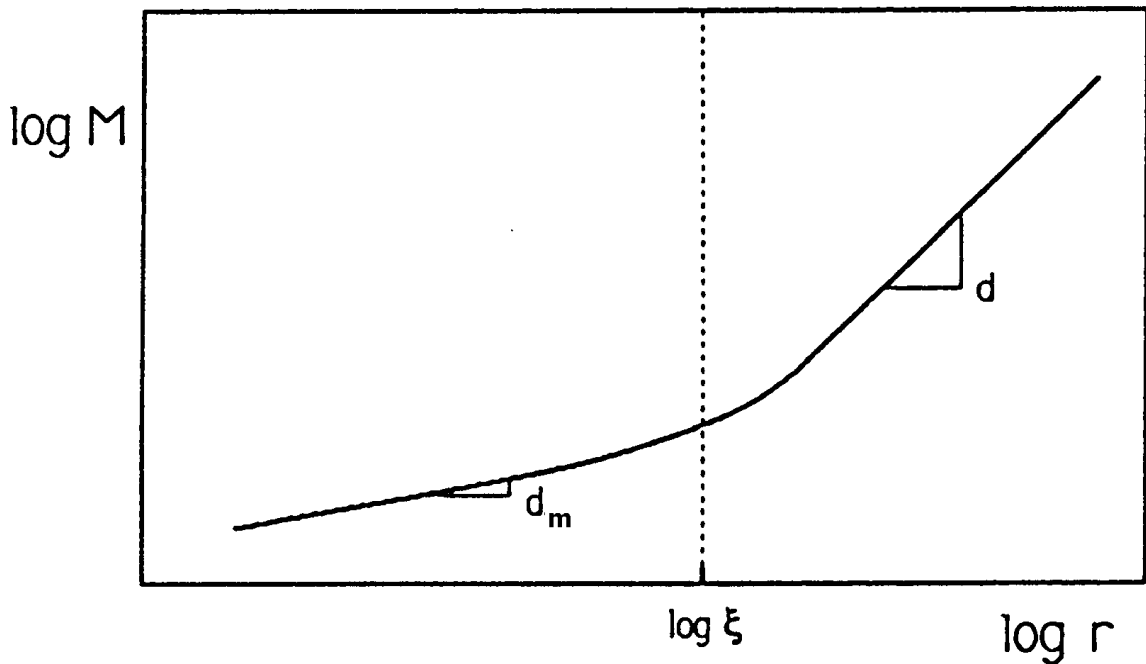


Abbildung 3.3: Schematischer Verlauf des Crossovers für $M(r)$ über dem Perkolationsübergang. Für $r \ll \xi$ ist die Steigung d_m , für $r \gg \xi$ entspricht sie d .

Für $p < p_c$ und für $p > p_c$ gibt die Korrelationslänge ξ die mittlere Ausdehnung der finiten Cluster im System an und divergiert, wenn wir uns p_c nähern. Sie nimmt im Bereich $p > p_c$ ab, da finite Cluster mit einer Größe $D > \xi$ an den unendlichen Cluster angeschlossen werden. Deshalb ist der unendliche Cluster oberhalb p_c nur auf Längenskalen $r < \xi$ fraktal mit der

fraktalen Dimension d_m . Auf Längenskalen $r > \xi$ erscheint der infinite Cluster kompakt, d.h. er nimmt die Dimension d des Systems an. Es kann dann als homogen angesehen werden und setzt sich aus vielen Einheitszellen der Größe ξ zusammen. Dieses Übergangs-(Crossover)-verhalten lässt sich mathematisch beschreiben mit

$$M(r) \propto \begin{cases} r^{d_m}, & r \ll \xi \\ r^d, & r \gg \xi \end{cases}. \quad (3.6)$$

Abbildung 3.3 zeigt den Crossover von $M(r)$ für ein System, dessen Besetzungswahrscheinlichkeit p über dem Perkulationsübergang p_c liegt.

Man kann die fraktale Dimension d_m der Perkulationscluster mit den Exponenten β und ν in Beziehung setzen. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Gitterpunkt innerhalb eines Kreises mit dem Radius $r < \xi$ zum infiniten Cluster gehört, ist das Verhältnis zwischen den Gitterpunkten des infiniten Clusters und der Gesamtzahl der Gitterpunkte,

$$P_\infty \propto \frac{r^{d_m}}{r^d}, \quad r < \xi. \quad (3.7)$$

Diese Gleichung ist sicher auch richtig für $r = a\xi$, wobei a ein beliebiger Wert kleiner 1 ist. Die Ersetzung in Gleichung (3.7) führt zu

$$P_\infty \propto \frac{\xi^{d_m}}{\xi^d}. \quad (3.8)$$

Beide Seiten dieser Beziehung sind in Form einer Potenzfunktion von $p - p_c$ abhängig. Setzt man die Gleichungen (3.1) und (3.2) in Gleichung (3.8) ein, erhält man

$$d_m = d - \frac{\beta}{\nu}. \quad (3.9)$$

Daher ist die fraktale Dimension eines infiniten Clusters kein neuer unabhängiger Exponent; er hängt vielmehr von β und ν ab. Da diese beiden Exponenten universell sind, ist auch d_m universell. Die Werte für verschiedene Dimensionen d im Gittermodell sind in Tabelle 3.2 angegeben.

	$d = 2$	$d = 3$
d_m : Fraktale Dimension	91/48	$2,524 \pm 0,008$

Tabelle 3.2: Exakte und genäherte Werte für die fraktale Dimension d_m [39]

3.1.2.2 Fraktale Leitfähigkeit und fraktale Dimension des Random Walk

Um das Verhalten eines diffundierenden Teilchens in einem fraktalen System besser zu verstehen, betrachten wir zunächst ein vollständiges metallisches Gitternetzwerk der Größe L^d . Entlang dieses Metallgitters bewegen sich geladene Teilchen unter Einfluss der auf den gegenüberliegenden Seiten angelegten Spannung (Abbildung 3.4).

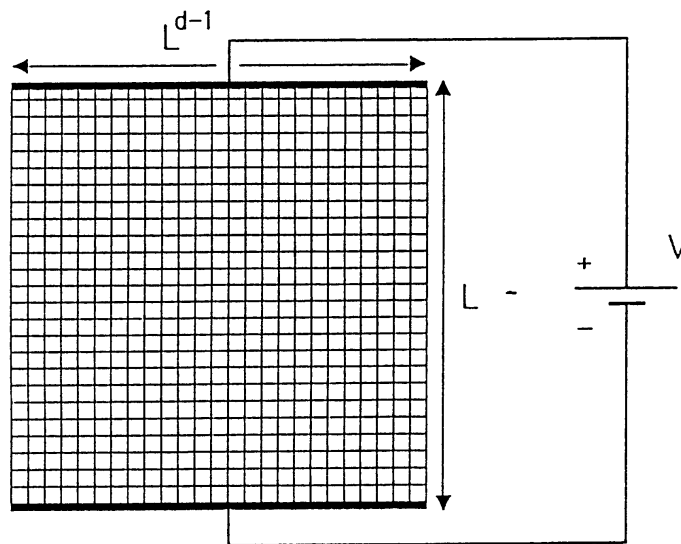


Abbildung 3.4: Metallisches Netzwerk der Größe L^d zwischen zwei Metallkontakten der Größe L^{d-1} , an denen eine Spannung V anliegt

Mit der Variation der Größe L des Systems ändert sich sein Gesamtwiderstand ρ nach

$$\rho \propto \frac{1}{\sigma} \frac{L}{L^{d-1}}, \quad (3.10)$$

wobei $\sigma \propto L^0 = \text{const}$ die spezifische Leitfähigkeit des Metalls angibt. Da die Leitfähigkeit des Metalls σ also nicht von L abhängt, wird der Gesamtwiderstand des Netzwerkes in Abhängigkeit von L von der Potenzfunktion

$$\rho \propto L^{2-d} \equiv L^\zeta, \quad (3.11)$$

beschrieben. Hier wird der Widerstandsexponent ζ eingeführt, der in diesem nicht fraktalen Fall den Wert $\zeta = 2 - d$ besitzt.

Nun seien nicht mehr alle Gitterpunkte in Abbildung 3.4 metallisch. Es existieren vielmehr zufällig verteilt isolierende Löcher, d.h. die Besetzungswahrscheinlichkeit q der Gitterplätze mit Metall ist nun kleiner 1. Man hat es nun mit einem fraktalen Gebilde zu tun, dessen Dichte an Leitern proportional zu L^{d_m-d} und damit kleiner ist als im nichtfraktalen Fall. Demzufolge wird auch die Leitfähigkeit kleiner, was durch die Potenzfunktion

$$\sigma \propto L^{-\mu}, \quad (3.12)$$

beschrieben wird. Damit gilt auch im fraktalen Fall wie in Gleichung (3.11) die Abhängigkeit $\rho \propto L^\zeta$. Allerdings ergibt sich nun bei Einsetzen von Gleichung (3.12) in Gleichung (3.10) ein Widerstandsexponent $\zeta = 2 - d + \mu$.

Nachdem die Leitfähigkeit untersucht wurde, soll nun die Bewegung eines einzelnen Teilchen auf dem Gitter beschrieben werden. Dies geschieht üblicherweise mit dem Modell des einfachen Random Walk, bei dem sich ein Teilchen in einer Zeiteinheit mit einen Schritt der Länge a in einen zufällig gewählten Nachbarplatz eines gegebenen d -dimensionalen Gitters bewegt. Startet ein diffundierendes Teilchen („Random Walker“) zur Zeit $t = 0$ im Ursprung des Gitters, dann wird seine Position nach t Zeitschritten durch den Vektor

$$\vec{r}(t) = a \sum_{\tau=1}^t \vec{e}_\tau \quad (3.13)$$

beschrieben. Der Vektor \vec{e}_τ zeigt in Richtung der Bewegung beim Schritt zum Zeitpunkt τ .

Die durchschnittliche Strecke, die der „Random Walker“ nach t Zeitschritten zurückgelegt hat, wird durch die Wurzel aus dem quadratischen Mittel $\langle r^2(t) \rangle^{1/2}$ beschrieben. Aus Gleichung (3.13) erhält man

$$\langle r^2(t) \rangle = a^2 \sum_{\tau, \tau'=1}^t \langle \vec{e}_\tau \cdot \vec{e}_{\tau'} \rangle = a^2 t + \sum_{\tau \neq \tau'} \langle \vec{e}_\tau \cdot \vec{e}_{\tau'} \rangle \quad (3.14)$$

Sind die Bewegungen bei verschiedenen Schritten unkorreliert, d.h. $\langle \vec{e}_\tau \cdot \vec{e}_{\tau'} \rangle = \delta_{\tau\tau'}$, dann erhalten wir daraus

$$\langle r^2(t) \rangle = a^2 t \quad (3.15)$$

Die Gleichungen (3.14) und (3.15) sind unabhängig von der Dimension d des Gitters und gelten für ein sich ständig weiterbewegendes Teilchen. Hat aber der „Random Walker“ auch die Möglichkeit, bei einem Zeitschritt auf der Stelle zu bleiben, dann gilt anstelle von (3.15)

$$\langle r^2(t) \rangle = 2dDt \quad (3.16)$$

mit der Diffusionskonstanten D .

In fraktalen Strukturen ist das Gitter, auf dem sich das Teilchen bewegen kann, nicht mehr regelmäßig. Es gibt darin Löcher, Schleifen und Sackgassen, die dazu führen, dass die Bewegung des „Random Walkers“ verlangsamt wird. Die durchschnittliche quadratische Bewegung durch eine allgemeinere Exponentialfunktion

$$\langle r^2(t) \rangle \propto t^{2/d_w} \quad (3.17)$$

beschrieben, wobei der neue Exponent d_w („Diffusionsexponent“ oder „fraktale Dimension des Random Walk“) immer größer als 2 ist.

Der Diffusionsexponent d_w und der Widerstandsexponent ζ können über die Einstein-Gleichung [41]

$$\sigma = \frac{e^2 n}{k_B T} D \quad (3.18)$$

in Beziehung gesetzt werden. Die Größen e und n beschreiben Ladung und Dichte der mobilen Teilchen. T entspricht der Temperatur und $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K der Boltzmannkonstanten. Die Leitfähigkeit σ verhält sich proportional zu der Diffusionskonstanten der Ladungsträger $D = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle r^2(t) \rangle / 2dt = t^{2/d_w - 1}$ des Random Walk.

Nun verhalte sich die Dichte der Ladungsträger proportional zur Dichte der leitfähigen Gitterstellen. Damit ist die rechte Seite von Gleichung (3.18) proportional zu $L^{d_m - d} \cdot t^{2/d_w - 1}$. Die linke Seite ist nach Gleichung (3.12) proportional zu $L^{-\mu}$. Solange die Zeit, die der „Random Walker“ für eine Entfernung L benötigt, wie L^{d_w} skaliert ($t \propto L^{d_w}$), findet man $L^{-\mu} \propto L^{d_m - d + 2 - d_w}$, womit aus Gleichung (3.18)

$$d_w = d_m - d + 2 + \mu = d_m + \zeta \quad (3.19)$$

folgt. Für zufällige Fraktale ist die Berechnung von d_w im allgemeinen nicht einfach. Für Perkolationsstrukturen lassen sich obere und untere Grenzen angeben, was zu der Näherung $d'_w \approx 3d_m/2$ führt (siehe Tabelle 3.3).

	$d = 2$	$d = 3$
d'_w : fraktale Dimension des Random Walk	2,84	$3,79 \pm 0,02$

Tabelle 3.3: Genäherte Werte für die fraktale Dimension des Random Walk d_w [39]

3.2 Streuung an fraktalen Strukturen

Nachdem nun der Begriff der fraktalen Dimension eingeführt wurde, soll in diesem Abschnitt gezeigt werden, wie diese mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung für die in dieser Arbeit untersuchten Rußstrukturen gemessen werden kann. Dabei gibt es zum einen die massenfraktale Dimension (Massenfraktalität) d_m , die die Porosität des Netzwerks beschreibt, und die oberflächenfraktale Dimension (Oberflächenfraktalität) d_s , die die Rauigkeit der Rußpartikel beschreibt.

Diese beiden Größen sind in Abbildung 3.5 für ein dreidimensionales System gezeigt. Besitzt die Massenfraktalität den Wert 3, so handelt es sich um eine kompakte, dichte und homogene Struktur (Abbildung 3.5 a). Ist die Struktur dagegen fraktal, z.B. wie das in Abbildung 3.5 b dargestellte poröse Perkolationsnetzwerk, so nimmt der Exponent d_m kleinere Werte an, da die Struktur weniger dicht ist. Der kleinstmögliche Wert für d_m ist 1; er entspricht einer eindimensional ausgestreckten Kettenstruktur.

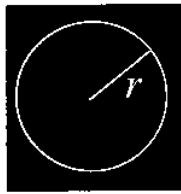
Diese fraktale Größe gilt für Längenskalen, die größer sind als der Durchmesser der Primärteilchen r_0 . Betrachtet man kleinere Längenskalen, so erscheinen die Primärteilchen nicht mehr als glatt. Vielmehr kann man nun ihre Oberflächenstruktur untersuchen, deren Rauigkeit sich ebenfalls mit fraktalen Begriffen beschreiben lässt.

Untersucht man die Größe $S(r)$ einer glatten 2-dimensionalen Oberfläche (Abbildung 3.5 c), so erhält man unabhängig von der Längenskala r , die man bei der Messung benutzt, einen konstanten Wert $S(r) = S_0$. Für eine raue Oberfläche (Abbildung 3.5 d) hängt die Größe S dagegen von der Längenskala ab, die der Beobachtung zugrunde liegt. Für eine fraktale raue Oberfläche lautet die Gleichung

$$S(r) \propto r^{-(2d-d_s)}. \quad (3.20)$$

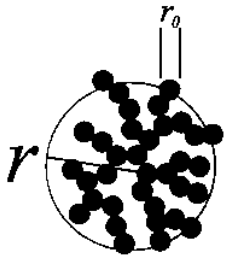
Dabei ist d_s die fraktale Dimension der Oberfläche, die Werte zwischen 2 und 3 annehmen kann. Daraus folgt, dass bei kleinen Längenskalen r der Wert S , der als Maß für die Rauigkeit dient, zunimmt. Je größer die fraktale Oberflächendimension d_s ist, desto höher ist die Rauigkeit der Oberfläche, bzw. desto größer wird die gemessene Oberfläche auf kleinen Längenskalen. Das Limit 2 entspricht dabei der glatten Oberfläche.

Massenfraktalität



$$M(r) \propto r^3$$

kompakt (a)



$$M(r) \propto r^{d_m},$$

$$1 \leq d_m \leq 3$$

fraktal (b)

Oberflächenfraktalität



glatt (c)

$$S(r) = S_0 = \text{const.}$$



fraktal (d)

$$S(r) \propto r^{2-d_s}$$

$$2 \leq d_s < 3$$

Abbildung 3.5: Fraktale Dimensionen von massen- und oberflächenfraktalen Strukturen

Die Abhängigkeit der Streuintensität I vom Streuvektor q für Streuung an fraktalen Strukturen kann berechnet werden [42, 43]. Für ein Massenfraktal der Dimension d_m verläuft die Intensität $I(q)$ mit der Potenzfunktion

$$I(q) \propto q^{-d_m}. \quad (3.21)$$

Das gilt für Streuvektoren q im Bereich zwischen $2\pi/R < q < 2\pi/r_0$, also bei Längenskalen, die zwischen dem Durchmesser der Primärteilchen r_0 und dem Durchmesser der Aggregate R liegen (Abbildung 3.6). Überschreitet q den Wert $2\pi/r_0$, d.h. betrachtet man nun eine kompakte Struktur der Größe r_0 mit fraktaler Oberfläche S , so wird die Intensität durch Streuung an der Oberfläche bestimmt. Sie folgt der Potenzfunktion

$$I(q) \propto q^{-(6-d_s)}. \quad (3.22)$$

Für den Fall einer oberflächenfraktalen Dimension $d_s = 2$ verläuft damit die Intensität mit

$$I(q) \propto q^{-4}, \quad (3.23)$$

was dem Porod-Gesetz [44] für glatte Oberflächen entspricht.

Bei einem ausreichend großen Streuvektorbereich kann man die fraktalen Dimensionen d_m und d_s aus den Steigungen des Intensitätsverlaufs in der doppelt-logarithmischen Auftragung bestimmen, da die beiden Bereiche nicht überlappen.

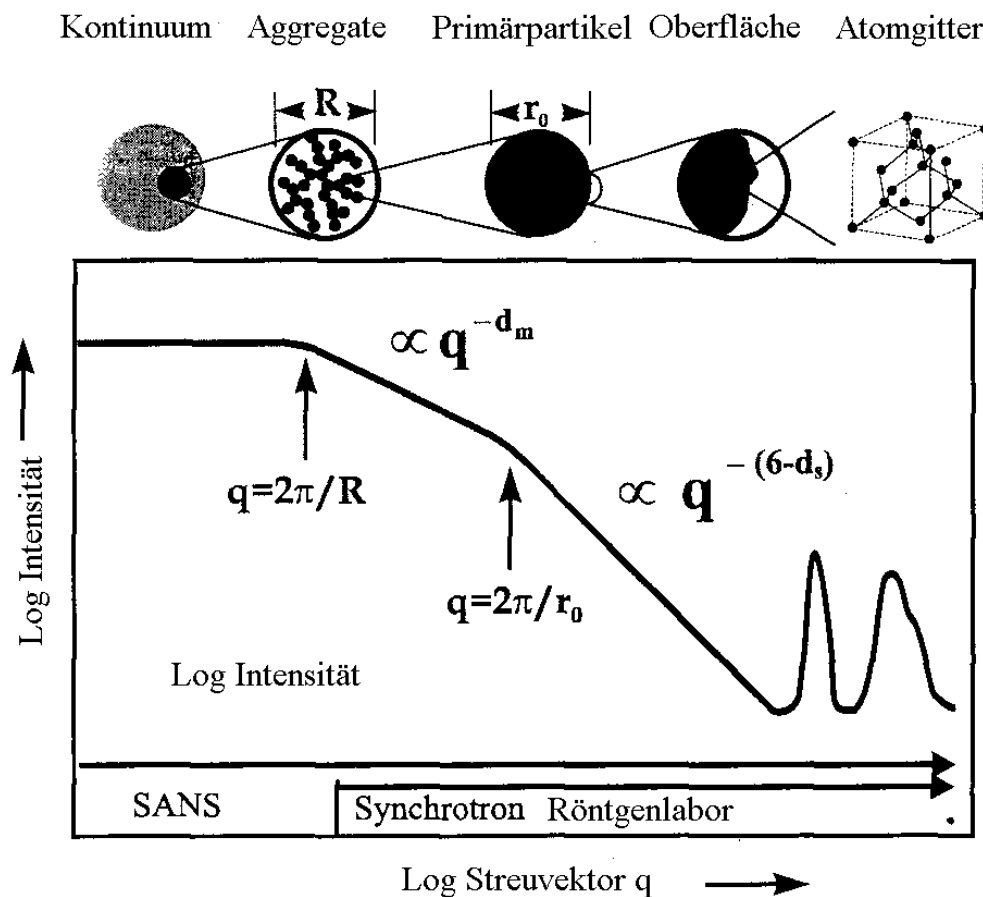


Abbildung 3.6: Typische Streukurve für die drei verschiedenen Strukturen Aggregate, Primärteilchen und atomare Struktur

Abbildung 3.6 zeigt schematisch den Verlauf einer Streumessung an drei verschiedenen Substrukturen. Wird der Streuvektor q größer als $2\pi/R$, so bestimmt die Massenfraktalität der aus den Primärteilchen aufgebauten Aggregate das Streubild. Im Bereich $q > 2\pi/r_0$ ist die

Streuintensität von der Oberflächenfraktalität abhängig. Bei sehr großen Streuvektoren (Röntgenweitwinkelstreuung) dominiert die atomare Struktur.

3.3 Leitfähigkeit und Dielektrische Funktion

Im Bezug auf dielektrische Messungen ist das Verhalten der Wechselstromleitfähigkeit $\sigma^*(p, \omega)$ sowie das Verhalten der dielektrischen Funktion $\varepsilon^*(p, \omega)$ in Perkolationssystemen aus zwei Komponenten mit verschiedenen Leitfähigkeiten und unterschiedlicher Dielektrizitätszahl von besonderem Interesse. Dabei wird die Abhängigkeit von der Frequenz ω der angelegten Spannung und von der Zusammensetzung untersucht, die durch den Anteil p der (besser) leitfähigen Komponente beschrieben wird.

Es werden zwei Modelle vorgestellt: Beim RC-Modell werden die Verbindungen eines Gitters durch komplexe Widerstände ersetzt. Allerdings wurden nur Lösungen für den Grenzfall eines Netzwerkes aus reinen ohmschen Widerständen und reinen Kapazitäten gefunden. Das Modell der Diffusion baut auf den Betrachtungen für den Random Walk in Kapitel 3.1.2.2 auf und beschreibt letztendlich ein reines Widerstandsnetzwerk. Beide Modelle liefern im Rahmen der Perkolationstheorie eine äquivalente qualitative Beschreibung, allerdings führt die Berücksichtigung kapazitiver Effekte innerhalb des Perkulationsnetzwerkes bei dem RC-Modell zu anderen Exponenten der Potenzfunktionen, mit denen die dielektrischen Größen beschrieben werden, als bei dem Diffusionsmodell.

Eingefügt ist ein Abschnitt, der das Verhalten eines einzelnen RC-Elements beschreibt, mit dem man ebenfalls das dielektrische Verhalten rußgefüllter Elastomere beschreiben kann.

3.3.1 Beschreibung der dielektrischen Funktion in Perkulationsclustern durch ein zufälliges Netzwerk aus komplexen Widerstände

In diesem Kapitel wird auf die Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften eines Zufallsnetzwerkes aus den komplexen spezifischen Leitfähigkeiten σ_A^* und σ_B^* hingearbeitet. Diese lassen sich aber nur für einfache Realisierungen solcher Materialien exakt berechnen. Im Rahmen des RC-Modells wird dabei ein Gemisch aus reellen Widerständen ($\sigma_A^* = 1/R$) und reinen Kapazitäten ($\sigma_B^* = i\omega C$) betrachtet.

Für die Abhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit von der Zusammensetzung werden zunächst nur reelle Leitfähigkeiten betrachtet. Zur Beschreibung der Frequenzabhängigkeit

werden im weiteren Netzwerke untersucht, die aus komplexen Leitfähigkeiten bestehen. Komplexe Leitfähigkeiten entsprechen hier praktisch Schaltelementen, die aus Widerständen und Kondensatoren zusammengesetzt sind.

3.3.1.1 Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Zusammensetzung und Frequenz

Zur Ermittlung der Abhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit von der Zusammensetzung bestehen die zwei Komponenten A und B des zufälligen Netzwerks aus Widerständen mit den unterschiedlichen reellen Leitfähigkeiten σ_A und σ_B . Die Komponente A mit der Konzentration $p_A \equiv p$ ($p_A + p_B = 1$) leitet besser als die andere ($\sigma_A > \sigma_B$). Zunächst werden die beiden Grenzfälle eines Netzwerkes aus Leitern mit einem endlichen Widerstand und Isolatoren (σ_A endlich, $\sigma_B = 0$) und eines Netzwerkes aus Supraleitern und Widerständen untersucht werden ($\sigma_A = \infty$, σ_B endlich).

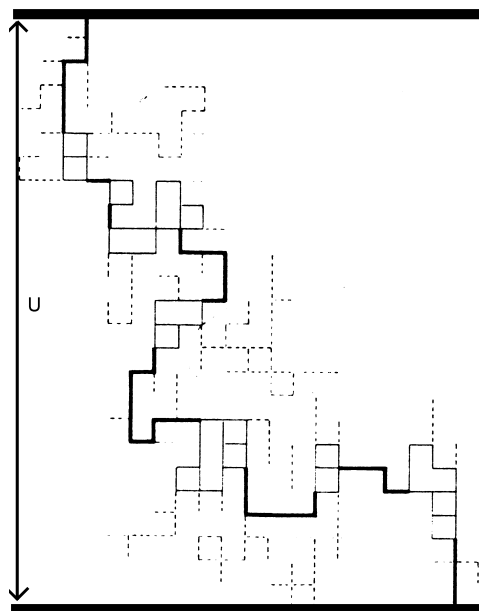


Abbildung 3.7: 2D-Modell eines Netzwerkes aus Leitern ($p \approx p_C$) [59]. Die durchgehenden Linien repräsentieren den durchgehenden Leitungspfad (bei dünnen Linien gibt es für die Ladungsträger mehrere Möglichkeiten, bei dicken Linien nur eine). Die gepunkteten Linien repräsentieren „Sackgassen“.

Der Grenzfall eines Gemisches aus Leitern und Isolatoren wird durch ein Modell beschrieben, bei dem ein quadratisches, bzw. einfach kubisches Gitter aus endlichen Widerständen aufgebaut ist. Aus diesem Gitter werden Verbindungsstücke zwischen einzelnen Gitterpunkten entfernt (siehe Abbildung 3.7), so dass die Konzentration p der leitenden Elemente A kleiner wird.

Unterschreitet sie die kritische Konzentration p_C , die durch die Existenz eines das gesamte Gitter durchlaufenden Clusters definiert ist, so ist die Leitfähigkeit des gesamten Gitters $\sigma(p) = 0$. Die kritische Konzentration ist beim einfach kubischen Gitter $p_C = 0,247$ [45]. Bei Konzentrationen p größer als p_C , steigt die Leitfähigkeit $\sigma(p)$ in Form einer Potenzfunktion an:

$$\sigma(p) \propto \begin{cases} (p - p_C)^\mu & \text{für } p > p_C \\ 0 & \text{für } p < p_C \end{cases} \quad (3.24)$$

Der Exponent μ kann nicht durch die bereits eingeführten fraktalen Exponenten dargestellt werden und muss als neuer Exponent angesehen werden, da $\sigma(p)$ keine rein statistische Größe, sondern eine physikalische Messgröße ist. Simulierte Werte für μ erhält man aus Monte-Carlo-Untersuchungen. Dabei wird ein Zufalls-Widerstandsnetz wie in Abbildung 3.7 generiert und dessen Leitfähigkeit berechnet. Dazu werden die Kirchhoffschen Regeln benutzt, die aussagen, dass die Summe der Spannungen für jede geschlossene Leiterschleife verschwindet, und dass an jedem Gitterpunkt der gesamte einlaufende Strom ebenfalls Null sein muss. Aus diesen Regeln resultiert ein System gekoppelter linearer Gleichungen, das sich numerisch lösen lässt. Kirkpatrick [46] fand danach, dass μ einen Wert von $1,6 \pm 0,1$ für ein dreidimensionales Gitter unabhängig vom Gittertyp besitzt. Der Fehler ergibt sich aus der Größe des untersuchten Netzwerkes. Für den zweidimensionalen Fall berechnete Straley [47, 48] $\mu = 1,10 \pm 0,05$. Die kritische Konzentration ist in diesem Fall $p_C = 0,5$ [49]. Fisch und Harris [50] fanden heraus, dass es für dieses Problem geeignetere Rechenverfahren gibt und korrigierten die Werte zu $\mu = 1,43 \pm 0,02$ für den zweidimensionalen und $\mu = 2,0 \pm 0,1$ für den dreidimensionalen Fall, die danach durch Experimente verifiziert wurden [51].

Anstelle mit Widerständen und Isolatoren zu arbeiten, kann man auch ein Gemisch aus Widerständen und Supraleitern (Leitfähigkeiten $\sigma_A = \infty$, σ_B endlich) untersuchen. Dabei werden natürlich alle quantenmechanischen Aspekte von wirklichen supraleitenden Materialien vernachlässigt und lediglich die geometrische Anordnung betrachtet. Formal ist die Situation ähnlich wie bei einem Zufalls-Netzwerk aus Leitern und Nichtleitern. Überschreitet die Konzentration der Supraleiter den kritischen Wert ($p > p_C$), dann bildet sich ein durchgehendes Netzwerk aus Supraleitern aus, und das gesamte Netzwerk wird unendlich leitend. Daher divergiert die Leitfähigkeit mit dem Exponenten s , wenn man sich von unten der kritischen Grenze nähert:

$$\sigma(p) \propto \begin{cases} \infty & \text{für } p > p_c \\ (p_c - p)^{-s} & \text{für } p < p_c \end{cases} \quad (3.25)$$

Der Wert des Exponenten s ist im zweidimensionalen Fall identisch mit dem Exponenten μ , mit der die Leitfähigkeit im Zufalls-Netzwerk aus Leitern und Nichtleitern verschwindet. Im dreidimensionalen Fall weicht dieser Wert dagegen stark ab. Hier ist $s = 0,7 \pm 0,2$ [52].

Nun werden zwei verschiedene aber endliche Widerstände betrachtet und für diese Situation Skalengesetze abgeleitet. Nach wie vor gelte, dass die Leitfähigkeit σ_A der Komponente A (Konzentration p) größer sei als die Leitfähigkeit σ_B der Komponente B. Allgemein gilt, dass die Leitfähigkeit des Netzwerkes eine Funktion von σ_A , σ_B und p ist,

$$\sigma(p, \sigma_A, \sigma_B) = \sigma_A f(p, \sigma_B / \sigma_A), \quad (3.26)$$

und maximal Werte zwischen 0 und σ_A annehmen kann, d.h. dass eine Funktion f in Abhängigkeit von der Konzentration der besser leitenden Komponente p und dem Leitfähigkeitsverhältnis σ_B / σ_A gesucht ist.

Efros und Shklovskii [53] schlugen für den Fall $\sigma_B / \sigma_A \ll 1$ folgendes Skalierungsgesetz vor:

$$\sigma \propto \sigma_A \left(\frac{\sigma_B}{\sigma_A} \right)^{\frac{\mu}{\mu+s}} \Psi_{\pm} \left[\left| p - p_c \right| \left(\frac{\sigma_B}{\sigma_A} \right)^{\frac{-1}{(\mu+s)}} \right], \quad (3.27)$$

wobei die Skalierungsfunktionen Ψ_+ und Ψ_- für $p > p_c$ und $p < p_c$ gelten. Für den Fall $p = p_c$ fand Straley [54]

$$\sigma \propto \sigma_A \left(\frac{\sigma_B}{\sigma_A} \right)^{\frac{\mu}{\mu+s}} \quad (3.28)$$

Bisher wurden nur reelle Widerstände betrachtet, so dass die Betrachtungen sowohl für Gleichstrom als auch für Wechselstrom gelten, da die Netzwerkelemente frequenzunabhängig sind. Überträgt man die vorangegangenen Betrachtungen auf Wechselstromgrößen, kann man ein frequenzabhängiges Perkulationsmodell für Wechselstrom entwickeln. Die Leitfähigkeiten σ_A^* und σ_B^* werden dabei als komplex angesehen. Eine Möglichkeit, um ein solches dielektrisches Material einfach zu modellieren, ist es, in einem Netzwerk aus reinen Widerständen der Größe R einen Teil $1 - p$ durch Kondensatoren der Größe C zu ersetzen:

$$\sigma_A^* = \frac{1}{Z_A^*} = \frac{1}{R}, \quad \sigma_B^* = \frac{1}{Z_B^*} = iC\omega. \quad (3.29)$$

Das Leitfähigkeitsverhältnis entspricht nun

$$\frac{\sigma_B^*}{\sigma_A^*} = iC\omega R = \frac{i\omega}{\omega_0}, \quad (3.30)$$

wobei $\omega_0 = 1/RC$ entspricht. Im statischen Limit ($\omega \rightarrow 0$) des Gleichstroms stellen die Kapazitäten einen unendlich hohen Widerstand dar, und das Problem reduziert sich auf Gleichung (3.24), die ein Gemisch aus Widerständen und Isolatoren beschreibt.

Setzt man die Gleichungen (3.29) und (3.30) in Gleichung (3.27) ein, so erhält man:

$$\sigma^* \propto \frac{1}{R} \left(\frac{i\omega}{\omega_0} \right)^{\frac{\mu}{\mu+s}} \Psi_{\pm} \left[\left| p - p_c \left(\frac{i\omega}{\omega_0} \right)^{\frac{-1}{(\mu+s)}} \right| \right] \quad (3.31)$$

und insbesondere nach Gleichung (3.28) für $p = p_c$:

$$\sigma'(\omega) \propto \omega^{\frac{\mu}{\mu+s}}. \quad (3.32)$$

Aus der Beziehung (3.31) folgt die Existenz einer kritischen Frequenz [55]:

$$\frac{1}{\omega_s(p)} \propto t_s(p) \propto \frac{1}{\omega_0} |p - p_c|^{-(\mu+s)}. \quad (3.33)$$

Sie divergiert bei Annäherung der Konzentration p an die Perkolationsgrenze p_c von beiden Seiten. Weiterhin folgt, dass im Frequenzbereich $\omega \ll \omega_s$ die Leitfähigkeit frequenzunabhängig wird.

Die Gleichungen (3.31) und (3.32) wurden für einen speziellen Fall hergeleitet. Lösungen für die Betrachtung eines Netzwerkes, das vollständig aus komplexen Widerständen besteht, sind nicht gefunden worden.

3.3.1.2 Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl von Frequenz und Zusammensetzung

Um die frequenzabhängige komplexe dielektrische Funktion zu ermitteln, benutzt man die Beziehung

$$\varepsilon^*(p, \omega) \propto \frac{\sigma^*(p, \omega)}{i\omega}. \quad (3.34)$$

Weiterhin folgerten Bergmann und Imry [56] für $p = p_C$ daraus die Beziehung

$$\varepsilon'(\omega) \propto \omega^{-\frac{s}{\mu+s}}. \quad (3.35)$$

Für die Abhängigkeit der statischen Dielektrizitätszahl ε_s ($\omega \rightarrow 0$) von der Konzentration berechneten Stroud et al. [57]:

$$\varepsilon_s(p) \propto |p - p_C|^{-s}. \quad (3.36)$$

Der Exponent s ist hier im Gegensatz zur Leitfähigkeit gleich für Werte über- und unterhalb der kritischen Konzentration p_C . In Tabelle 3.4 sind alle Exponenten des RC-Modells zusammengefasst:

	$d = 2$	$d = 3$
$\mu/(\mu+s)$: Exponent für das Frequenzverhalten der Leitfähigkeit $\sigma'(\omega)$, $p = p_C$	0,5	$0,74 \pm 0,2$
s : Exponent für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit $\sigma'(p)$, $p < p_C$, $\omega < \omega_s$	$1,43 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,1$
μ : Exponent für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit $\sigma'(p)$, $p > p_C$, $\omega < \omega_s$	$1,43 \pm 0,02$	$2,0 \pm 0,1$
$s/(\mu+s)$: Exponent für das Frequenzverhalten der Dielektrizitätszahl $\varepsilon'(\omega)$, $p = p_C$	0,5	$0,26 \pm 0,2$
s : Exponent für die Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl $\varepsilon'(p)$, $p < p_C$, $p > p_C$, $\omega < \omega_s$	$1,43 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,1$

Tabelle 3.4: Genäherte Werte für die Exponenten des RC-Modells [39]

3.3.2 Wechselstromverhalten eines RC-Elements

Bisher wurde das Wechselstromverhalten eines Perkulationsnetzwerks beschrieben, das aus verschiedenen komplexen Widerständen aufgebaut ist. Der hier in die Beschreibung von

Perkolationssystemen eingeschobene Abschnitt soll nun den Aufbau und das Verhalten eines einzigen unvernetzten RC-Elements darlegen [58]. Dies geschieht unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit untersuchten rußgefüllten Kautschuke. Darin sind zwei benachbarte leitfähige Rußaggregate durch eine isolierende Polymerschicht getrennt und bilden so ein RC-Element.

In den betrachteten Substanzen sind zwischen den leitfähigen Aggregaten (hier vereinfacht als kugelförmige Partikel betrachtet) mit dem Widerstand R_P Lücken, bei denen Elektronen den Widerstand $R_K \gg R_P$ überwinden müssen. Dieser Widerstand ist temperaturabhängig, wobei der Leitfähigkeitsmechanismus von der Lücke ΔS abhängt (siehe Kapitel 4). Gleichzeitig besitzt diese Lücke die Kapazität C_K . Der daraus entstehende Schaltkreis ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

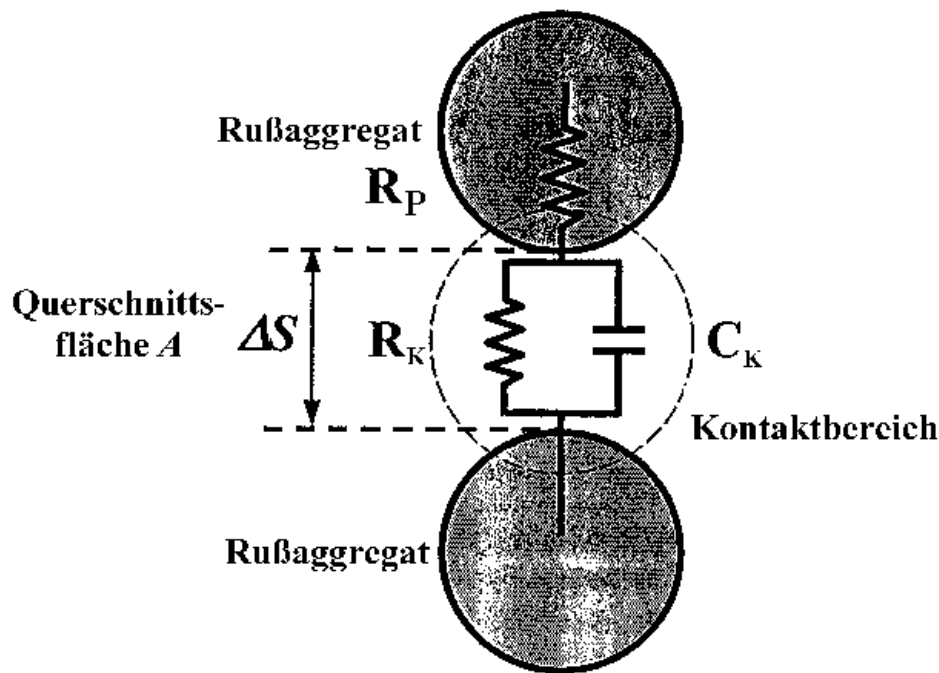


Abbildung 3.8: Äquivalentes RC-Element in der Kontaktregion zweier leitender Partikel

Bei niedrigen Frequenzen sperrt die Kapazität, so dass der Gesamtwiderstand der Schaltung einer Serienschaltung der Widerstände $R_P + R_K$ entspricht. Bei hohen Frequenzen ist die Impedanz $Z_K \propto 1/\omega C_K$ der Kapazität C_K wesentlich geringer als der Widerstand R_K und geht mit steigender Frequenz gegen null. Damit besteht in diesem Fall der Gesamtwiderstand des Schaltkreises lediglich aus dem Widerstand R_P , der meist ebenfalls als ideal leitend betrachtet werden kann. Der frequenzabhängige Verlauf der beiden reellen Größen Leitfähigkeit und Dielektrizitätszahl des in Abbildung 3.8 gezeigten RC-Elements ist

in Abbildung 3.9 aufgetragen. Schaltet man mehrere dieser Elemente in Serie, so überlagern sich die einzelnen Frequenzspektren. So können schon mit wenigen Elementen komplexe Spektren simuliert werden.

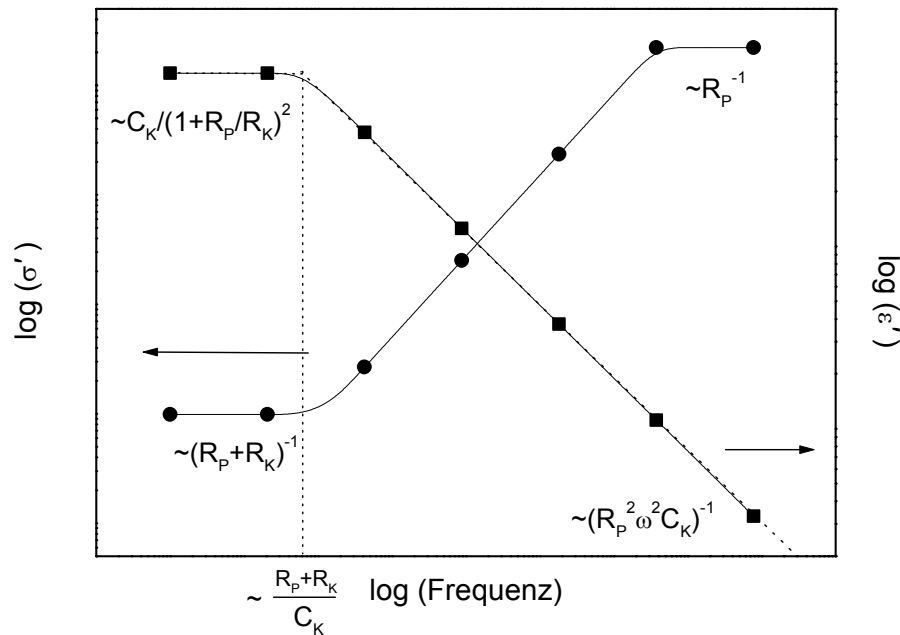


Abbildung 3.9: Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit σ und der Dielektrizitätszahl ϵ bei dem abgebildeten äquivalenten Schaltkreis

3.3.3 Beschreibung der dielektrischen Funktion in Perkulationsclustern nach dem Diffusions-Modell

Ein allgemeinerer Ansatz im Rahmen der Perkolationstheorie als das RC-Modell ist die Herleitung für das Verhalten dielektrischer Größen aus der Betrachtung der anomalen Diffusion auf einem Perkulationscluster. Diese bauen auf die Ergebnisse für den Random Walk auf, die in Kapitel 3.1.2.2 beschrieben sind.

3.3.3.1 Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Frequenz und Zusammensetzung

Beim Diffusions-Modell betrachtet man ein isotropes System mit nicht miteinander wechselwirkenden Teilchen, die sich entlang einer Perkulationsstruktur bewegen. Zunächst soll das Verhalten der diffundierenden Ladungsteilchen innerhalb der Zeit $t = 1/\omega$, die von der Frequenz der angelegten Wechselspannung abhängt, beschrieben werden.

Dazu wird die Korrelationszeit t_ξ eingeführt, die benötigt wird, um ein Cluster der Korrelationslänge ξ zu durchwandern. Sie wächst für Konzentrationen $p < p_C$ mit

$$t_\xi \propto \xi^{d_w} \propto |p - p_C|^{-\nu d_w} \quad (3.37)$$

an, um für Konzentrationen $p > p_C$ wieder kleiner zu werden. Dabei wurde in diesem Fall für den Exponenten $d_w = 3,8$ gefunden [51]. Die Korrelationszeit t_ξ unterscheidet sich folglich in ihrem Potenzverhalten von der kritischen Zeit t_s des RC-Modells (Gleichung (3.33)).

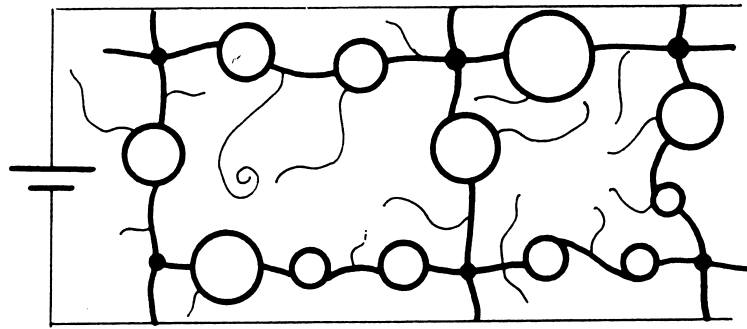


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Verbindungslinien (eindimensionale Ketten), Knoten (Kreuzungspunkte) und Blasen (Gebiete mit mehr als einem Verbindungsstück zwischen zwei Punkten; als Kreise dargestellt) für eine Konzentration $p > p_C$

Für die Erklärung des Bereichs $p > p_C$ ist es hilfreich, Abbildung 3.7, die in der Darstellung von leitfähigen Pfaden auch für das Diffusionsmodell nutzbar ist, als „Linien-Knoten-Blasen-Bild“ [59] darzustellen (Abbildung 3.10). Dabei werden die dicken Linien aus Abbildung 3.7, die nur eine mögliche Verbindung zwischen zwei Punkten des infiniten Clusters darstellen, beibehalten. Das Netzwerk dünnerer Linien in Abbildung 3.7, das mehrere Verbindungsmöglichkeiten darstellt, wird dabei in eine Blase (Kreis) umgewandelt, deren Größe die Zahl der möglichen Wege widerspiegelt. Die ehemals gepunkteten Sackgassen werden nun als dünne Linien dargestellt; der Übersichtlichkeit halber sind nur wenige Sackgassen eingezeichnet. Erreicht die Konzentration des leitfähigen Anteils den kritischen Wert p_C , so gibt es für die Ladungsteilchen nur eine Möglichkeit, von einer Kontaktelektrode zur anderen zu fließen. Die kritische Zeit geht gegen ihren größten Wert (theoretisch unendlich), da es für die Ladungsteilchen nur genau einen richtigen Pfad gibt und ihre Geschwindigkeit durch eine große Zahl von Blasen und Sackgassen gering ist. Bei weiterem Steigen der Konzentration entstehen weitere durchgehende Leitungspfade und Sackgassen werden zunehmend eingebunden, so dass die Ladungsträger schneller durch das Netzwerk

gelangen können. Die Zunahme der Wegmöglichkeiten führt zu einer Abnahme der Korrelationszeit t_ξ .

Beobachtet man mittlere quadratische Entfernung, die ein „Random Walker“ in einem solchen System zurücklegt, so wird diese für Zeiten $t \gg t_\xi$ durch die Diffusionskonstante D beschrieben, da für so lange Zeiten die fraktale Struktur von den Teilchen immer durchlaufen werden kann. Die Diffusionskonstante hängt dabei vom Füllgrad ab. Unterhalb der kritischen Konzentration wird sie durch die Leitfähigkeit der Matrix bestimmt ($D = 0$ für einen Isolator), bei $p > p_c$ durch die Leitfähigkeit des durchgehenden Netzwerkes. Ist die Zeitskala, in der man die Bewegung des „Random Walkers“ untersucht, dagegen sehr viel kleiner als t_ξ , so wird sein zeitliches Verhalten fraktal. Formal lässt sich dies so beschreiben:

$$\langle r^2(t) \rangle \propto \begin{cases} t^{2/d_w} & \text{für } t \ll t_\xi \\ Dt & \text{für } t \gg t_\xi \end{cases}. \quad (3.38)$$

Um die Wechselstromleitfähigkeit zu ermitteln, benutzt man wieder die Einstein-Gleichung (3.18). Der Diffusionskoeffizient ist im Fall eines Random Walks durch ein d -dimensionales Gitter unter Einfluss eines (schwachen) zeitlich veränderlichen Feldes mit der Frequenz ω durch

$$D^*(\omega) = -\frac{1}{2d} \omega^2 \lim_{\kappa \rightarrow 0} \int_0^\infty dt \langle r^2(t) \rangle e^{i\omega t - \kappa t} \quad (3.39)$$

gegeben [60, 61]. Der Term $e^{-\kappa t}$ dient als Konvergenzfaktor. Durch Einsetzen in Gleichung (3.18) erhält man

$$\sigma^*(\omega) = -\frac{e^2 n}{k_B T 2d} \omega^2 \lim_{\kappa \rightarrow 0} \int_0^\infty dt \langle r^2(t) \rangle e^{i\omega t - \kappa t} \quad (3.40)$$

Nun können wir $\sigma^*(\omega)$ direkt aus der zeitlichen Ableitung von Gleichung (3.38) bestimmen:

$$\frac{d}{dt} \langle r^2(t) \rangle \propto \begin{cases} t^{-n} & \text{für } t \ll t_\xi \\ D & \text{für } t \gg t_\xi \end{cases}, \quad (3.41)$$

wobei $n = 1 - 2/d_w$ ist. Daraus folgt

$$\sigma(\omega) \propto \begin{cases} (-i\omega)^n & \text{für } \omega t_\xi \gg 1 \\ D & \text{für } \omega t_\xi \ll 1 \end{cases}. \quad (3.42)$$

Für nicht wechselwirkende Teilchen ist Gleichung (3.40) exakt. Treten Coulomb-Wechselwirkungen auf, so ist diese Gleichung immerhin noch eine gute Näherung, allerdings liegen dann die Werte für den Exponenten n bei höheren Werten [62] und die Beziehung $n = 1 - 2/d_w$ gilt nicht mehr. Weiterhin wurde bei den numerischen Simulationen in [62] unter Berücksichtigung der Wechselwirkung die Existenz eines hochfrequenten Plateaus gefunden, das den Bereich mit dem Verlauf $\sigma(\omega) \propto (-i\omega)^n$ für Werte $\omega t_\infty \gg 1$ ablöst. Dieses Plateau wird mit sehr hochfrequenten Prozessen (z.B. Vibrationen der Ladungsträger) erklärt, die oberhalb der Frequenz $1/t_\infty$ dominieren, in dem Gittergas – Modell aber nicht berücksichtigt sind. Im Experiment kann man demnach folgenden Verlauf erwarten:

$$\sigma'(\omega) \propto \begin{cases} \sigma_\infty & \text{für } \omega \gg \frac{1}{t_\infty} \\ (-i\omega)^n & \text{für } \frac{1}{t_\xi} \ll \omega \ll \frac{1}{t_\infty} \\ D & \text{für } \omega \ll \frac{1}{t_\xi} \end{cases} \quad (3.43)$$

Die Überlegungen zur Abhängigkeit des Gleichstroms σ_{DC} vom Füllgrad verlaufen analog zum Modell des äquivalenten Schaltkreises, bei dem anstelle der möglichen Leitungspfade für den Random Walk Widerstände betrachtet werden (siehe Kapitel 3.3.1.1). Für die Abhängigkeit vom Füllgrad gilt demnach:

$$\sigma_{DC}(p) \propto \begin{cases} (p - p_c)^\mu & \text{für } p > p_c \\ 0 & \text{für } p < p_c \text{ (isolierende Matrix)} \\ (p_c - p)^{-s} & \text{für } p < p_c \text{ (leitende Matrix)} \end{cases} \quad (3.44)$$

Die Werte für die Exponenten μ und s sind in Tabelle 3.5 angegeben.

3.3.3.2 Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl von Frequenz und Zusammensetzung

Um den Verlauf der reellen Dielektrizitätszahl $\varepsilon'(\omega, p)$ zu ermitteln, setzten Gefen et al. die Ergebnisse aus den Gleichungen (3.43) und (3.44) in die Kramers-Kronig-Beziehungen ein und erhielten damit für die Dielektrizitätszahl $\varepsilon'(\omega)$ bei Konzentrationen nahe der kritischen Konzentration folgende Frequenzabhängigkeit [63]:

$$\varepsilon'(\omega) \propto \omega^\theta, \quad (3.45)$$

wobei

$$\theta = \frac{\beta - 2\nu}{\nu[2 + (\mu - \beta)/\nu]} \quad (3.46)$$

entspricht. Wie auch für die Leitfähigkeit gilt diese Gleichung nur für einen eingeschränkten Frequenzbereich. Bei besonders kleinen bzw. großen Frequenzen nimmt die reelle Dielektrizitätszahl $\varepsilon'(\omega)$ einen konstanten Wert an: bei niedrigen Frequenzen die statische Dielektrizitätszahl ε_s , bei hohen Frequenzen den Wert ε_∞ .

Für den Verlauf der statischen Dielektrizitätszahl ε_s in Abhängigkeit von der Konzentration p ergibt sich

$$\varepsilon_s \propto |p - p_c|^{-2\nu+\beta}. \quad (3.47)$$

Die Größe divergiert folglich bei Annäherung an p_c mit dem selben Exponenten, unabhängig, ob dies von oben oder unten geschieht. Die Werte der Exponenten sind in Tabelle 3.5 zu finden.

	$d = 2$	$d = 3$
n : Exponent für das Frequenzverhalten der Leitfähigkeit $\sigma'(\omega)$, $p = p_c$	0,297	$0,472 \pm 0,002$
s : Exponent für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit $\sigma'(p)$, $p < p_c$, $\omega < \omega_s$	$1,43 \pm 0,02$	$0,7 \pm 0,1$
μ : Exponent für die Füllgradabhängigkeit der Leitfähigkeit $\sigma'(p)$, $p > p_c$, $\omega < \omega_s$	$1,43 \pm 0,02$	$2,0 \pm 0,1$
θ : Exponent für das Frequenzverhalten der Dielektrizitätszahl $\varepsilon'(\omega)$, $p = p_c$	$-0,66 \pm 0,01$	$-0,40 \pm 0,03$
$2\nu - \beta$: Exponent für die Abhängigkeit der Dielektrizitätszahl $\varepsilon'(p)$, $p < p_c$, $p > p_c$, $\omega < \omega_s$	91/36	$1,33 \pm 0,01$

Tabelle 3.5: Genäherte Werte für die Exponenten des Diffusions-Modells ohne Wechselwirkung [39]

3.3.4 Vergleich des RC- und des Diffusions-Modells

In diesem Kapitel sollen die im Rahmen der Perkolationstheorie hergeleiteten Modelle (RC-Modell und Diffusions-Modell) in ihrem Verhalten verglichen werden. Dabei werden die beiden Größen der dielektrischen Funktion und der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Füllgrad und Frequenz untersucht.

Da bei $\omega \rightarrow 0$ die Kapazitäten für den Gleichstrom einen unendlich großen Widerstand darstellen, verbleiben im RC-Modell nur die Widerstände als Leiter und es ist deshalb dem Diffusionsmodell vergleichbar. Daher ist die in der Beziehung (3.44) beschriebene Abhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} von der Konzentration des leitfähigen Anteils bei beiden Modellen identisch. Abbildung 3.11 zeigt den schematische Verlauf. Dabei wurden nur die beiden Funktionen unter- und oberhalb des Perkolationsübergangs berücksichtigt. Beide liefern am Perkolationsübergang unendlich große bzw. kleine Werte. Der Wert der Gleichstromleitfähigkeit am Perkolationsübergang kann mit Hilfe der Formel (3.28) berechnet werden (schwarzer Kreis).

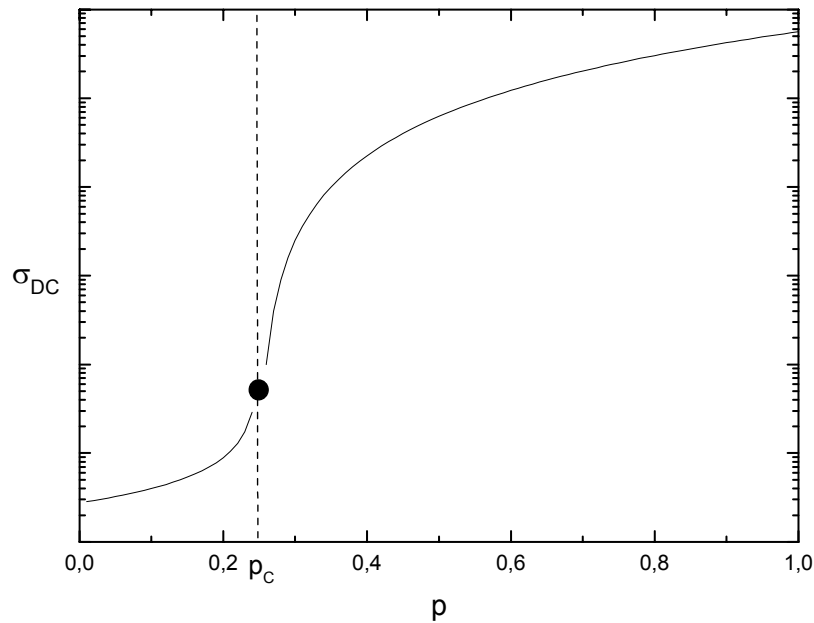


Abbildung 3.11: Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} in Abhängigkeit von der Konzentration p ($p_c = 0,25$)

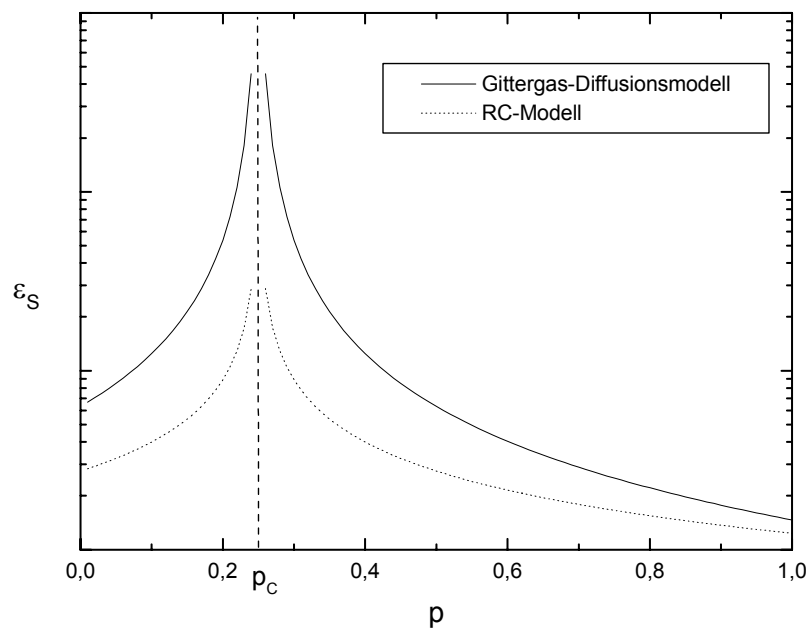


Abbildung 3.12: Vergleich der Beziehungen (3.36) und (3.47) für die statische Dielektrizitätszahl ϵ_s in Abhängigkeit von der Konzentration p ($p_c = 0,25$)

Abbildung 3.12 zeigt das Verhalten der statischen Dielektrizitätszahl ϵ_s in Abhängigkeit von der Konzentration p . Die Vorfaktoren in den Beziehungen (3.36) und (3.47) sind dabei für beide Seiten als gleich angenommen worden. Dies muss in der Realität nicht so sein. Vielmehr ist zu erwarten, dass diese mit den Werten der jeweils reinen Komponente in Beziehung stehen.

Im Gegensatz zur Gleichstromleitfähigkeit ist das Verhalten der statischen Dielektrizitätszahl in Abhängigkeit vom Füllgrad für das jeweilige Perkulationsmodell unterschiedlich. Zwar liefern beide Modelle einen symmetrischen Verlauf, d.h. sie besitzen unter- und oberhalb den gleichen Exponenten, doch ist dieser Exponent vom verwendeten Modell abhängig: im Diffusionsmodell divergiert die statische Dielektrizitätszahl mit dem Exponenten $2\nu - \beta$, im RC-Modell mit dem Exponenten s . Die unterschiedlichen Werte dieser beiden Exponenten erklären sich aus den verschiedenen berücksichtigten physikalischen Aspekten. Im Gittergas-Diffusionsmodell werden leitfähige Pfade berücksichtigt, auf denen sich Ladungsträger bewegen. Das RC-Modell beinhaltet dagegen eine Schaltung aus Widerständen und Kondensatoren.

So erklären sich in der doppeltlogarithmischen Darstellung auch die verschiedenen Steigungen in der Frequenzabhängigkeit (Abbildung 3.13). Die in Abbildung 3.13 eingetragene Frequenz $1/t_{s,\xi}$, bei der die Werte nach einem konstanten Verlauf bei niedrigen Frequenzen mit steigender Frequenz nach einer Potenzfunktion größer bzw. kleiner werden, ist aus der Perkolationstheorie sowohl für das Diffusionsmodell ($1/t_\xi$) als auch für das RC-Modell ($1/t_s$) ableitbar. Die Modelle unterscheiden sich aber in den Abhängigkeiten $t_\xi(p)$ bzw. $t_s(p)$. Die Frequenz $1/t_\infty$, bei der die Werte wieder in ein Plateau übergehen, ist dagegen nicht aus der Perkolationstheorie ableitbar, denn da man theoretisch geometrisch zu immer kleineren Skalierungen gehen kann, kann man auch beliebig kleine Zeiten, bzw. beliebig große Frequenzen erreichen. Die Frequenz $1/t_\infty$ spiegelt dagegen den Sachverhalt wider, dass im Perkulationsnetzwerk ein kleinstes Element existiert, das nicht mehr fraktal ist. Experiment und Simulation zeigten hier zunächst einen konstanten Verlauf [62].

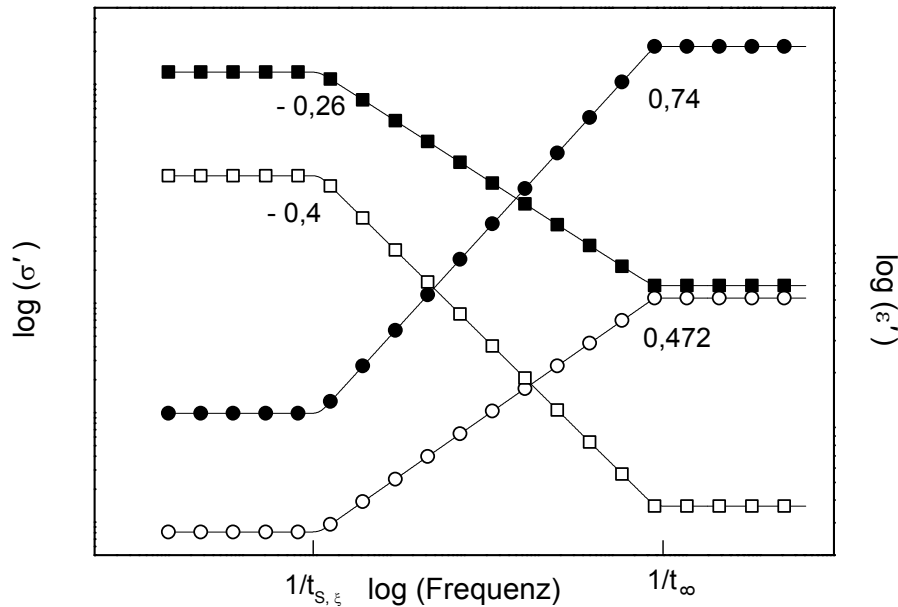


Abbildung 3.13: Schematischer Vergleich der Frequenzabhängigkeit des Realteils der Leitfähigkeit (Kreise) und der Dielektrizitätszahl (Quadrate) für das Diffusionsmodell (weiße Symbole) und für das RC-Modell (schwarze Symbole) bei einer Konzentration $p > p_c$; die Zahlen geben die Steigungen zwischen $1/t_{s,\xi}$ und $1/t_\infty$ an.

4 PLATZWECHSEL- UND TUNNELPROZESSE

Nachdem in Kapitel 2.2 allgemein die Leitfähigkeit in perkolativen Systemen behandelt wurden, sollen in diesem Abschnitt die Mechanismen erläutert werden, mit denen Ladungsträger sich entlang der Perkulationswege bzw. in der polymeren Matrix bewegen. Diese Mechanismen sind besonders für das Verständnis der Temperaturabhängigkeit der Transportgrößen von Bedeutung.

Neben den Ladungsträgern, die sich entlang eines leitfähigen Füllnetzwerkes bewegen, gibt es auch einen davon unabhängigen Gleichstrom, der seine Ursache in der Bewegung ionischer Verunreinigungen, bzw. Zusätze durch die polymere Matrix hat. Die physikalische Beschreibung dieses allgemeinen Prozesses steht am Anfang dieses Kapitels.

Es ist durchaus möglich, auch ohne einen perkolativen Ansatz das dielektrische Verhalten teilweise elektrisch leitender Proben durch ein Ersatzschaltbild aus Kondensatoren und Widerständen zu beschreiben. Deshalb wird am Ende dieses Kapitel noch auf Eigenschaften des Wechselstroms eines solchen Netzwerks eingegangen.

Natürlich gibt es auch einen Strom entlang der polymeren Ketten [64]. Dieser kann einen weiten Bereich von Größenordnungen überstreichen [65]. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Polymeren liegt die Leitfähigkeit in der Größenordnung 10^{-14} S/cm und kann damit gegen die anderen Prozesse, die wesentlich größere Leitfähigkeiten besitzen, vernachlässigt werden; d.h. die Polymere können als isolierendes Material betrachtet werden.

4.1 Ionische Leitfähigkeit in Polymeren

Die Gleichstromleitfähigkeit kann durch verschiedene physikalische Prozesse hervorgerufen werden. Deren Gewichtung hängt dabei von der Zusammensetzung und der Temperatur ab. Bei niedrigem Füllstoffgehalt und damit großen Lücken zwischen den leitfähigen Teilchen (durchschnittlich größer als 10 nm) dominiert die ionische Leitfähigkeit durch Verunreinigungen. Der Einfluss des Füllstoffs ist dabei sekundär.

Die ionische Leitfähigkeit [66] hängt von drei Parametern ab: der Ladung der Ionen q , deren Konzentration n (Teilchenzahl pro Volumen) und deren Mobilität v_{ion} (Durchschnittsgeschwindigkeit der Ladungsträger in Abhängigkeit vom angelegten elektrischen Feld). Daraus ergibt sich der Ausdruck für die spezifische Leitfähigkeit:

$$\sigma_{ion} = qnv_{ion} . \quad (4.1)$$

Da man annehmen muss, dass innerhalb einer Probe mehrere verschiedene Ionen mit verschiedenen Eigenschaften vorkommen, verallgemeinert sich Gleichung (4.1) zu

$$\sigma_{ion} = \sum_n q_n n_n v_{ion,n} . \quad (4.2)$$

Polymere zeigen nach einer ionischen Polymerisation aufgrund der Verunreinigung durch Initiatorreste eine schwache ionische Leitfähigkeit. Natürlich kann diese Leitfähigkeit durch Zugabe von Ionen gezielt erhöht werden. Nun soll die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit in amorphen Polymeren erläutert werden.

In diesem Zusammenhang ist ein Polymer einer Flüssigkeit physikalisch näher als einem Festkörper, und deshalb erscheint die Beschreibung der Beweglichkeit nach Stokes (Kugel in viskoser Flüssigkeit) als angebracht. Allerdings kann die makroskopische Viskosität von Polymeren nicht in die Stokes'sche Formel eingesetzt werden, da sie im wesentlichen von den Verhakungen der Ketten abhängt, die aber nicht direkt der Bewegung der Ionen entgegenwirken. Deshalb benutzt man zur Herleitung einer Beschreibung der Beweglichkeit von Ionen in einem Polymer die Freie-Volumen-Theorie nach Cohen und Turnbull [67], die als wesentlichen Parameter die Glasübergangstemperatur T_G besitzt.

Die Ketten eines Polymers liegen im Allgemeinen ungeordnet durcheinander und bilden so Hohlräume (Freies Volumen). Diese Hohlräume sind statistisch verteilt und bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur statisch. In diesem statischen Zustand ermöglichen sie keine Diffusion der Ionen. Bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur bewegen sich die Ketten und damit die Hohlräume, d.h. es existiert eine kontinuierliche und zufällige Umverteilung des Freien Volumens, die eine langreichweitige Diffusion von Ladungsträgern ermöglicht.

Aufbauend auf diesen Betrachtungen lässt sich ein Strom, der auf der Diffusion von Ionen durch eine polymere Probe beruht, mit der Vogel-Vulcher-Tamman-Form [68] beschreiben:

$$\sigma_{ion} = \sigma_0 \exp \left[-\frac{B}{T - T_0} - \frac{E_a}{k_B T} \right] . \quad (4.3)$$

Der Exponent wurde um den Term E_a/kT (k_B : Boltzmannkonstante) erweitert, der die Austrittsenergie E_a eines Ions enthält, die es bei einer Temperatur T aufbringen muss, bevor es beginnen kann zu diffundieren. T_0 ist die ideale Übergangstemperatur, d.h. die Temperatur,

bei der das Freie Volumen gegen Null geht. Diese Temperatur liegt etwa 50 K unterhalb der Glasübergangstemperatur. Der Faktor σ_0 hängt im wesentlichen von der Konzentration der diffundierenden Ionen ab.

Im Bereich bis 100 K über der Glasübergangstemperatur vergrößert sich die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Hohlraums linear. Dieses Verhalten wird durch einen Koeffizienten α (thermischer Ausdehnungskoeffizient bei der Glasübergangstemperatur) beschrieben, der für die meisten Polymere einen Wert von etwa $0,0005 \text{ K}^{-1}$ besitzt [69]. Darüber hinaus ist ein Diffusionsschritt für ein Ion erst dann möglich, wenn ein ausreichend großes Volumen zur Verfügung steht, das Aktivierungsvolumen V^* . Dem gegenüber steht das effektive Volumen V eines Kettensegmentes und eine geometrische Überlappungskorrektur g . Diese ganzen Größen sind im Parameter

$$B = \frac{V^*}{\alpha g V} \quad (4.4)$$

zusammengefasst. Er gibt den Einfluss der relativen Größen der diffundierenden Teilchen und der Kettensegmente zueinander an.

Für die thermisch aktivierten Hopping-Prozesse (mit der Aktivierungsenergie ΔH) der Elektronen, mit denen diese die Potentialbarrieren zwischen leitenden Teilchen überwinden, kann man eine vergleichbare Herleitung heranziehen. Allerdings entfällt hier der Korrekturfaktor:

$$\sigma_{\text{hopping}} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT}\right). \quad (4.5)$$

Dieser Leitfähigkeitsprozess dominiert bei Temperaturen in der Gegend der Raumtemperatur und darüber.

4.2 Tunnel-Prozesse

Bei Zunahme des Anteils der leitfähigen Füllstoffe im rußgefüllten Kautschuk sinkt der durchschnittliche Abstand zwischen diesen Teilchen, bis sich beim Perkulationsübergang (siehe Kapitel 2.2) ein durchgehender Leitungspfad ausbildet. Das bedeutet nicht unbedingt, dass die einzelnen Rußaggregate berühren. Bei Ruß sind die Aggregate ständig von einer dünnen Polymerschicht umgeben, die so zu einem durchschnittlichen Abstand zwischen 15 \AA und 100 \AA zwischen den leitenden Teilchen führen. Ein Elektron muss folglich eine

Potentialbarriere überwinden, bevor es zum nächsten leitenden Teilchen gelangt. In allgemeiner Form ist dies in Abbildung 4.1 dargestellt.

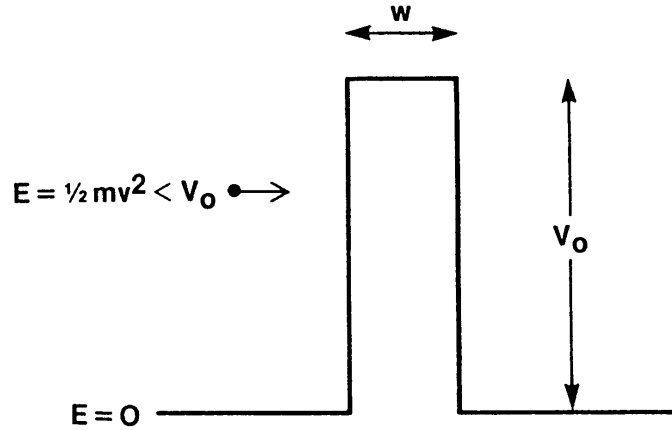


Abbildung 4.1: Schematisches Diagramm einer Potentialbarriere der Höhe V_0 und der Breite w mit einem Teilchen der kinetischen Energie E auf der linken Seite

Mit Tunneln bezeichnet man einen quantenmechanischen Prozess, bei dem die Wellenfunktion eines Elektrons sich nicht vollständig in einem Potentialtopf befindet, sondern über die Potentialbarriere hinausreicht [70]. Betrachtet man einen Strom von Elektronen, deren kinetische Energie unter der Potentialbarriere liegt, so wird ein sehr kleiner Teil in Folge der über die Potentialbarriere reichenden Wellenfunktion die Barriere durchdringen und das nächste leitende Teilchen erreichen. Der Anteil der durchdringenden Elektronen liegt typischerweise zwischen 10^{-10} und 10^{-5} . Dieser Prozess ist dominant für sehr tiefe Temperaturen, d.h. 1-100 K in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Eine Gleichung für die Transmissionswahrscheinlichkeit T eines Teilchens mit der Ruhemasse m und einer kinetischen Energie E_{kin} durch einen Potentialwall der Form $V(x)$ ist die auf der WKB-Methode begründete Näherung (z.B. [71, 72])

$$T(E) = \exp \left[-\frac{2}{\hbar} \int_{-\frac{w}{2}}^{+\frac{w}{2}} \sqrt{2m(V(x) - E_{\text{kin}})} dx \right]. \quad (4.6)$$

Sheng et al. [73] wählten als Barriere ein allgemeines symmetrisches Potential $V(x) = V_0 - \beta_2 x^2 - \beta_4 x^4 \dots$, das sie genähert nach dem quadratischen Term abbrachen ($x = 0$ beschreibt die Mitte des Potentials mit der „Höhe“ V_0):

$$V(x) = V_0 - \frac{4 V_0}{w^2} x^2. \quad (4.7)$$

und erhielten so eine Gleichung für den Tunnelstrom σ_{Tunnel} in Abhängigkeit des anliegenden elektrischen Feldes E entlang der Lücke. Dazu wird der theoretische Maximalstrom σ_0 , der bei $E = E_0$ fließen würde, mit der Transmissionswahrscheinlichkeit T multipliziert:

$$\sigma_{\text{Tunnel}}(E) \approx \sigma_0 \exp \left[-\frac{\pi \chi w}{2} \left(\frac{|E|}{E_0} - 1 \right)^2 \right], \quad |E| < E_0. \quad (4.8)$$

Die Potentialbarriere V_0 geht in die Größen $\chi = \sqrt{2m_e V_0 / \hbar^2}$ (m_e : Elektronen(ruhe)masse, \hbar : Planck'sche Konstante geteilt durch 2π) und $E_0 = 4 V_0 / e w$ (e : Elektronenladung, w : Breite der Lücke, bzw. Potentialbarriere) ein.

Da also der Tunnelstrom exponentiell mit der Lückenbreite abfällt, wird er fast ausschließlich in sehr dicht benachbarten leitenden Teilchen stattfinden, d.h. nur entlang einer durchgehenden Kette, im Gegensatz zu verstreut liegenden Partikeln, die eine größere Lückenbreite haben.

Das elektrische Feld E in Gleichung (4.8) rührt nicht nur von einer angelegten Spannung her. Thermische Fluktuationen im Bereich der Lücke führen zu Fluktuationen in der Spannung, so dass diese zeitweise erhöht und erniedrigt wird. Durch die quasi-exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms von dem anliegenden elektrischen Feld wird, bei gleich großen Schwankungen in der Spannung, der Stromfluss mehr durch eine erhöhte Spannung verstärkt, als dass er durch die erniedrigte Spannung verringert wird. Mit steigender Temperatur wird also auch der Tunnelstrom zunehmen. Formelmäßig drückt sich diese Temperaturabhängigkeit folgendermaßen aus:

$$\sigma_{\text{Tunnel}}(T) = \sigma_0 \exp \left(\frac{-T_1}{T + T_0} \right), \quad (4.9)$$

mit

$$T_1 = \frac{u E_0^2}{k} \quad (4.10)$$

und

$$T_0 = \frac{2u E_0^2}{\pi \chi w k}. \quad (4.11)$$

Dabei enthält die Größe $u = w A/8\pi$ den Einfluss der Oberfläche A eines leitenden Partikels. Die Bedeutung der thermischen Fluktuationen hängt also von den charakteristischen Temperaturen T_0 und T_1 ab. Bei Temperaturen unter T_0 sind die Fluktuationen so klein, dass sie keinen Einfluss auf den Tunnelstrom haben, und dieser somit temperaturunabhängig ist. Für Temperaturen über T_1 geht die Exponentialfunktion gegen eins, und somit wird die Leitfähigkeit ebenfalls unabhängig von den Temperaturfluktuationen. Aus der Kenntnis von T_0 , T_1 und E_0 lassen sich Rückschlüsse auf die Geometrie der leitenden Teilchen ziehen.

Die der Stromleitfähigkeit zugrundeliegenden Prozesse sind noch einmal in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Füllgrad p	Lücke w [nm]	Temperatur T	Mechanismus
$p \ll p_C$	> 10	Jede	Transport durch ionische Verunreinigungen
$p \approx p_C$	$1,5 - 10$	$< T_0$	Tunneln
$p \approx p_C$	$1,5 - 10$	$T_0 < T < T_1$	Durch thermische Fluktuationen verstärktes Tunneln
$p \approx p_C$	$1,5 - 10$	$> T_1$	Tunneln und/oder thermisch aktiviertes Hopping
$p \gg p_C$	$0,5 - 1,5$	Jede	Überlapp der Wellenfunktionen
$p \gg p_C$	$< 0,5$	Jede	Leitung durch Graphitstruktur

Tabelle 4.1: Prozesse der elektrischen Leitfähigkeit bei niedriger angelegter Feldstärke, p_C ist die Konzentration des ersten durchgehenden Leitungspfades (nach [74])

5 PROBENCHARAKTERISIERUNG

5.1 Allgemeine Eigenschaften des Rußes und des bound rubber

In diesem Abschnitt soll der allgemeine Aufbau der Rußstrukturen und Eigenschaften des bound rubber beschrieben werden, wie die verbindende Substanz zwischen reinem Ruß und reiner Polymermatrix bezeichnet wird. Abbildung 5.1 gibt eine Übersicht über die verschiedenen Rußstrukturen und deren Größenordnungen.

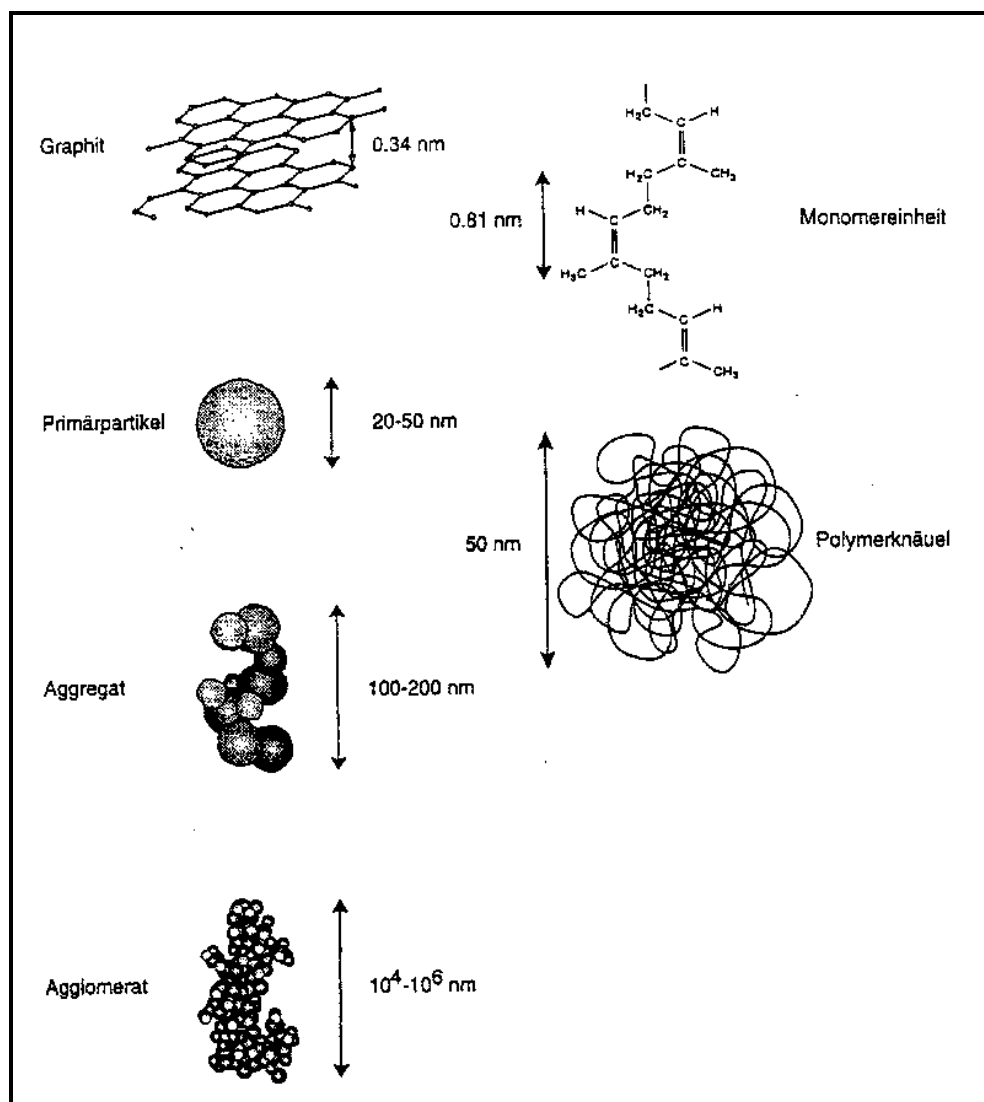


Abbildung 5.1: Aufbau von Rußagglomeraten und Vergleich mit typischen Polymergrößen (rechts) [76]

Chemisch besteht Ruß fast ausschließlich aus Kohlenstoff und Spuren von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel. Graphitähnliche Kristalle bilden mehr oder minder kugelförmige Primärpartikel, die zum Teil eine poröse Oberfläche aufweisen. Die Primärpartikel ordnen sich zu Aggregaten an, die so stabil sind, dass sie durch Belastungen wie z.B. das Einmischen in Kautschuk – kaum verändert (aufgebrochen) werden. Aggregate wiederum bilden Agglomerate, die aus der Wechselwirkung der Füllstoffteilchen untereinander Zusammenhalt finden. Ist die Füllstoffkonzentration ausreichend, dann bildet sich innerhalb des Kautschuks ein geschlossenes Netzwerk.

Eine wichtige charakteristische Größe von Rußen ist der Durchmesser der Primärpartikel, der üblicherweise zwischen 10 nm und 80 nm beträgt, bei speziellen Rußen aber sogar bis zu 400 nm groß sein kann. Ein weiteres charakteristisches Merkmal ist die Rußstruktur. Unter ihr versteht man den Verzweigungsgrad der aus den Rußprimärteilchen gebildeten Primäraggregate (Abbildung 5.2).

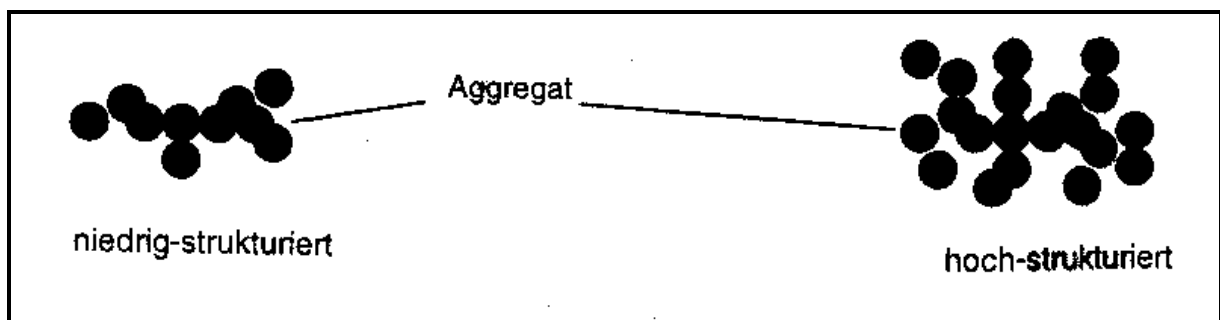


Abbildung 5.2: Unterschiedliche Strukturen bei Aggregaten

Charakterisiert wird dieser Verzweigungsgrad durch die spezifische Oberfläche (Einheit: m^2/g), die ein Maß für die Porosität der Aggregate darstellt. Diese Größe wird durch Adsorption verschiedener Messsubstanzen im reinen Ruß bestimmt. Die einfachste und schnellste Methode ist die Messung Masse Jod, die an der Oberfläche adsorbiert wird (sogenannte „Jodoberfläche“) [77]. Hierbei wird die Größe der spezifischen Oberfläche in mg/g adsorbierten Jods angegeben. Eine Umrechnung in m^2/g ist möglich aber unüblich.

Eine weitere Methode ist ein von Brunauer, Emmet und Teller entwickeltes Verfahren (BET) [78]. Dieses Verfahren beruht auf der Adsorption von Stickstoff. Die Oberfläche des Rußes wird hierbei über den bekannten Platzbedarf des Stickstoffmoleküls berechnet. Der wesentliche Unterschied zur Jodadsorption besteht in den vergleichsweise sehr geringen Abmessungen des Stickstoffteilchens. Durch seine kleine Ausdehnung können

Stickstoffmoleküle auch in die Poren der Rußoberfläche eindringen. Die durch die BET-Methode gemessene Rußoberfläche ist also die Gesamtoberfläche des Rußes, einschließlich Poren und Spalten in den Partikeln.

Die Rußbezeichnungen folgen einem von der ASTM (American Society for Testing and Materials) vor einigen Jahren eingeführtem Industriestandard. Dabei steht das „N“ für „normal curing“, also eine normale Vulkanisationsgeschwindigkeit des Kautschuks. Die nachfolgende dreistellige Zahl ergibt sich aus einem Zuordnungsverfahren, wonach die Ruße zunächst gemäß ihrem mittleren Partikeldurchmesser grob in Gruppen 1 bis 9 sortiert sind. Daraus folgt die erste Ziffer. Die beiden folgenden Ziffern unterscheiden jeweils innerhalb einer Gruppe Ruße verschiedener Eigenschaften (z.B. unterschiedliche spezifische Oberflächen). Hierbei handelt es sich um reine Zählwerte.

Die äußere Oberfläche sowie die anderen charakteristischen Größen der verwendeten Ruße sind in Tabelle 5.1 angegeben.

Bezeichnung	Partikeldurchmesser r_0 [nm]	Aggregatdurchmesser R [nm]	Spez. Oberfläche [m ² /g]
N115	17	54	145
N234	21	66	135
N330	31	86	80
N339	26	75	96

Tabelle 5.1: Charakteristische Größen der untersuchten Ruße, Werte aus [79]

Die Proben mit Naturkautschuk (Serie 1 und 3) wurden von der Continental AG hergestellt, die Proben mit einer EPDM-Matrix (Serie 2) vom Deutschen Institut für Kautschuktechnologie.

Viele der Eigenschaften eines rußgefüllten Elastomers beruhen nicht nur auf dem verwendeten Rußtyp oder der Polymermatrix, sondern im wesentlichen auf den starken Wechselwirkungen zwischen beiden. Besonders wichtig ist in diesem Zusammenhang der *bound rubber* (Grenzgummi). Damit sind die Moleküle gemeint, die direkt an den Füllstoff gebunden sind (Abbildung 5.3). Diese starke Bindung entsteht sehr schnell bereits beim Mischen der beiden Komponenten. Es besteht bisher noch keine Einigkeit darüber, ob die Polymerketten nur chemisch oder rein physikalisch mit den Kohlenstoffpartikeln verbunden

sind. Unumstritten ist aber, dass sie dadurch in diesem Bereich in ihrer Beweglichkeit stark eingeschränkt werden, bzw. praktisch unbeweglich sind. Die Polymerketten des bound rubber sind in einem Übergangsbereich (transition layer) durch Verschlaufungen mit denen des völlig ungebunden Polymers (mobile rubber) verbunden.

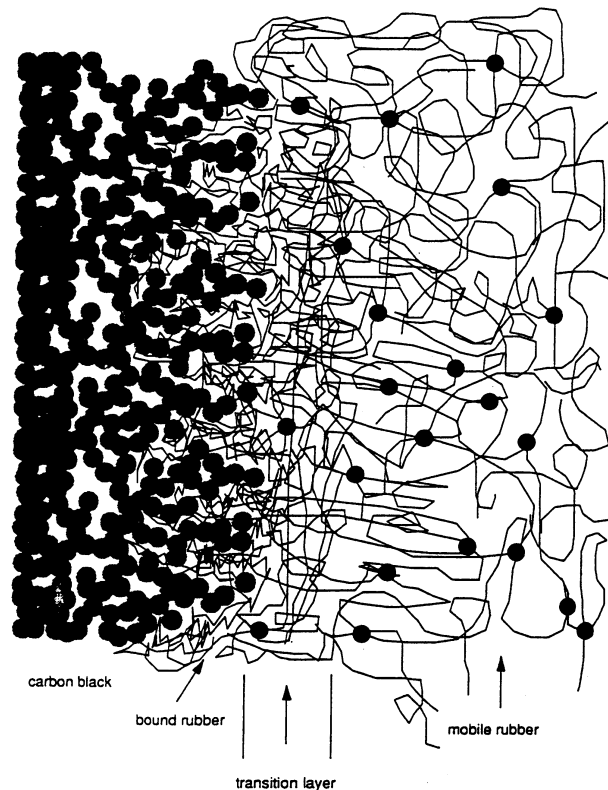


Abbildung 5.3: Grenzschicht zwischen dem Füllstoff Ruß (carbon black) und der Polymermatrix (mobile rubber). Dabei unterscheidet man die festgebundenen Polymerketten (bound rubber) und den Übergangsbereich zur Polymermatrix (transition layer), Quelle: [80]

Der Anteil des im bound rubber gebundenen Elastomers kann bis zu 35 % betragen [81]. Er wird von der Polymermatrix beeinflusst. So bildet sich in EPDM weniger bound rubber als in Naturkautschuk [82]. Der Anteil an bound rubber steigt auch mit dem Gehalt an Ruß und mit dem Vergrößern dessen spezifischer Oberfläche [83]. Schließlich gibt es auch eine Abhängigkeit von der Temperatur. So wurde bei EPDM-Proben beobachtet, dass der Gehalt an bound rubber sprunghaft ansteigt, wenn sich die Probe beim Abkühlen der Glasstemperatur nähert [84].

Die entsprechenden Dicken der bound rubber Schichten liegen zwischen 1 nm und 10 nm [85]. Bemerkenswert ist, dass mit einem Ansteigen der spezifischen Oberfläche des Rußes im Gegensatz zum Gehalt des bound rubber dessen Schichtdicke abnimmt [86]. Dies hat seine

Ursache darin, dass der Gehalt des bound rubber verhältnismäßig weniger ansteigt als die spezifische Oberfläche des Rußes. Nimmt man an, dass sich der bound rubber gleichmäßig auf die Oberfläche verteilt, so ist es leicht einzusehen, dass deshalb die Schichtdicke abnimmt.

5.2 Beschreibung der untersuchten Proben

Es wurden drei Probenserien vermessen, bei denen die Polymermatrix, der Rußtyp und der Rußgehalt verändert wurden. Als Polymermatrizes wurden Naturkautschuk (Natural Rubber NR) und Ethylen-propylen-dien-elastomer (EPDM) verwendet. Bei den ersten beiden Serien wurde bei jeweils gleichem Ruß und gleicher Polymermatrix der Füllgrad (Volumenanteil p) des Rußes variiert. Dieser ist durch

$$p = V_{cb}/(V_{cb}+V_r) \quad (5.1)$$

definiert ist, wobei V_{cb} dem Volumen des Rußes und V_r dem Volumen der Polymermatrix entspricht. Eine Zusammenfassung der Serien findet sich in Tabelle 5.2. In dieser Tabelle ist der Füllstoffgehalt auch in der branchenüblichen Einheit „phr“ (= *parts per one hundred rubber*) angegeben, d.h. zu 100 Massenanteilen Polymermatrix werden L Massenanteile Ruß hinzugefügt. Die Beziehung zwischen dem Volumenanteil p und dem entsprechenden phr-Wert L ist durch

$$p = \frac{L\rho_r}{100\rho_{cb} + L\rho_r} \quad (5.2)$$

gegeben [75]. Dabei ist ρ_r die Dichte der Gummimatrix und ρ_{cb} die Dichte des Rußes.

	Matrix	Rußtyp	rel. Volumenanteil des Rußes p
Serie 1	NR	N339	0 (0), 0,024 (5), 0,048 (10), 0,07 (15), 0,091 (20), 0,111 (25), 0,13 (30), 0,149 (35), 0,167 (40), 0,184 (45), 0,2 (50), 0,231 (60), 0,286 (80), 0,333 (100)
Serie 2	EPDM	N330	0 (0), 0,087 (20), 0,160 (40), 0,223 (60), 0,276 (80)

Tabelle 5.2: Probenserien mit verschiedenen Füllgraden an Ruß in relativen Volumenanteilen $p = V_{cb}/(V_{cb}+V_r)$ (in Klammern die entsprechenden phr-Werte)

Tabelle 5.3 zeigt die Daten der dritten Probenserie, bei der nicht die Menge des Rußes sondern dessen Typ bei gleichem Volumenanteil variiert wurde. Die spezifischen Daten aller verwendeten Ruße finden sich in Tabelle 5.1. Der Begriff „schonend“ bei Probe 4 drückt aus, dass bei dieser Probe nicht das übliche Mischverfahren verwendet wurde, sondern ein Mischverfahren, das die Rußstruktur möglichst unbeeinflusst lassen soll.

	Matrix	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
Serie 3	NR	N339	N234	N115	N115 (schonend)

Tabelle 5.3: Probenserien mit verschiedenen Rußtypen (0,187 relativer Volumenanteil)

5.3 Strukturelle Untersuchungen

5.3.1 Ergebnisse der Rasterelektronen- und Transmissions-Mikroskopie

Zu den ersten Untersuchungsmethoden der Strukturaufklärung gehören Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

Abbildung 5.4 zeigt drei REM-Aufnahmen mit verschiedenen Vergrößerungen der Oberfläche einer mit einem Ruß vom Typ N234 gefüllten Naturkautschukprobe. Die Aufnahmen wurden von Fr. Zechner in der Abteilung Physik am Deutschen Kunststoff-Institut angefertigt. Zur Präparation der Proben wurden diese in flüssigem Stickstoff gekühlt und anschließend gebrochen.

Deutlich erkennbar sind die Erhebungen, die durch die an der Oberfläche lagernden Rußaggregate verursacht werden. Der Durchmesser erreicht teilweise ca. 100 nm und ist damit größer als der eigentliche Aggregatdurchmesser von 66 nm (vgl. Tabelle 5.1). Dies kann durch die Existenz des bound rubber erklärt werden, der noch weitere Teile der polymeren Matrix an das Aggregat bindet und somit den Durchmesser vergrößert. Obwohl die Probe während der Präparation kalt gebrochen wurde, scheint nirgendwo der Ruß direkt an die Oberfläche zu treten, sondern ist immer von bound rubber umgeben.

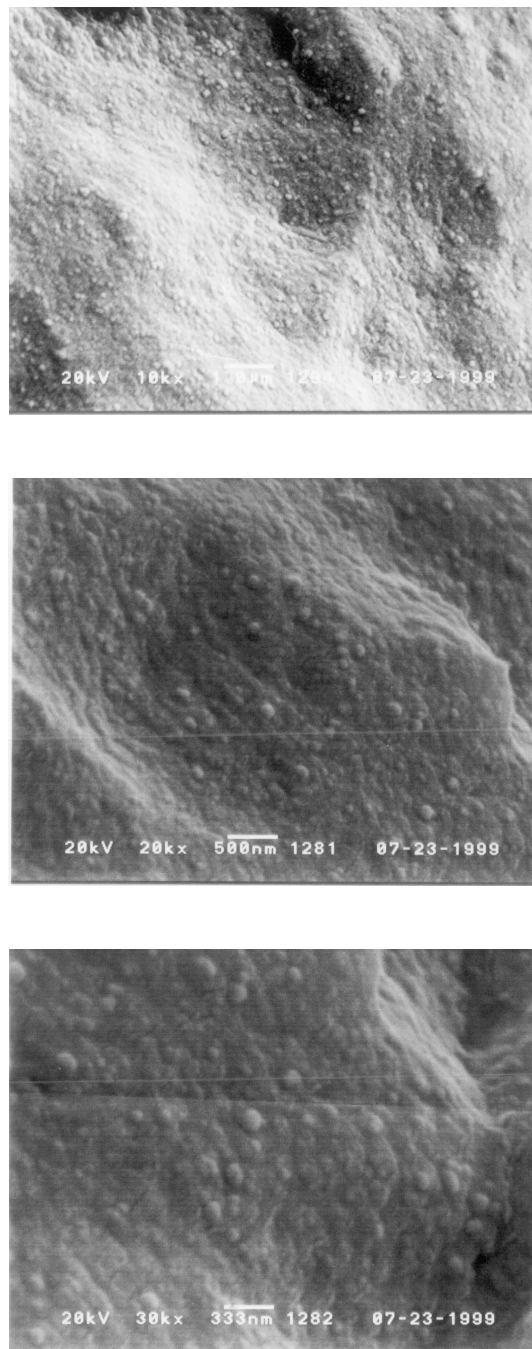


Abbildung 5.4: REM-Aufnahmen mit drei verschiedenen Vergrößerungen einer rußgefüllten NR-Matrix (Typ N234, Füllgrad: 46 phr, bzw. 0,187 relativer Volumenanteil)

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wird dagegen durch die Kontrastwirkung des Mikroskops nur der Ruß sichtbar gemacht, so dass man deutlich die Struktur des Agglomerats sichtbar machen kann. Solche Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Um eine typische Struktur darzulegen, soll aber ein Beispiel für solche Aufnahmen in Abbildung 5.5 gezeigt werden. Bei dieser Aufnahme handelt es sich

um drei verschiedene Ruße in einer Synthesekautschuk-Matrix, die am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie angefertigt wurden.

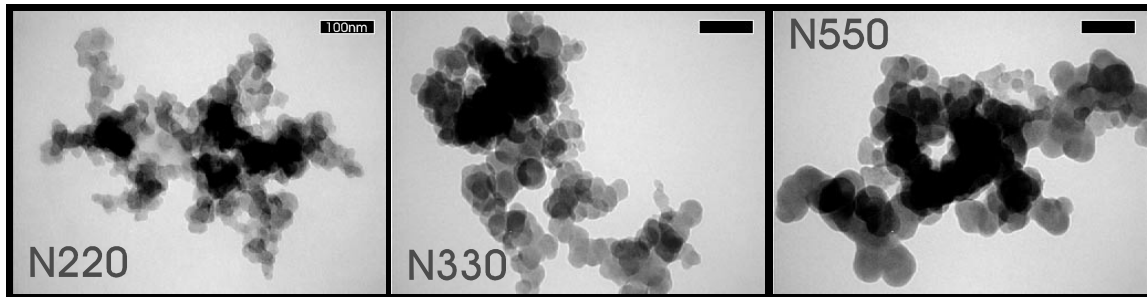


Abbildung 5.5: TEM-Aufnahme von drei verschiedenen Rußtypen (Balken entspricht 100 nm), aufgenommen am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie

Der Durchmesser der Rußpartikel nimmt in Abbildung 5.5 von links nach rechts zu. Damit nimmt bei gleichem Volumenanteil die Größe der Oberfläche der Rußstruktur, also die spezifischen Oberfläche des Rußes ab. Es ist deutlich, dass der Raum nicht vollständig von den Rußpartikeln ausgefüllt wird. Vielmehr befindet sich darin noch ein leerer, bzw. mit der Matrix gefüllter Raum, der etwa $2/3$ des Gesamtraumes einnimmt. Aus solchen Aufnahmen lässt sich also die Struktur des Rußes ablesen und mittels Bildbearbeitung die Massenfraktalität bestimmen (vgl. Kapitel 3.1.2.2).

5.3.2 Ergebnisse der Röntgenkleinwinkelstreuung

Um die Struktur weiter aufzuklären, erfolgte eine Charakterisierung der Probenreihen mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung. Die Messungen wurden am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) in Hamburg durchgeführt. Dabei wurde ein Streuvektorbereich von ca. $0,05/\text{nm} \leq q \leq 1/\text{nm}$ überstrichen. Dies entspricht einer korrespondierenden Länge $l = 2\pi/q$ von $6 \text{ nm} \leq l \leq 126 \text{ nm}$. Die Strahlung entstammte einer Punktquelle, so dass aus den erhaltenen Daten die Größen für Massen und Oberflächenfraktalität mit Hilfe der Formeln aus Kapitel 3.2 bestimmt werden konnten.

5.3.2.1 Abhängigkeit der Oberflächen- und Massenfraktalität vom Rußgehalt

Abbildung 5.6 zeigt die Streuintensität als Funktion des Streuvektors q an den Proben mit EPDM-Matrix nach Abzug der Hintergrundstrahlung, deren Intensitätsverlauf durch eine Leermessung bestimmt wurde. Zur besseren Übersicht ist die Kurve der Probe mit einem Rußgehalt von $p = 0,276$ um den Faktor 1,6 entlang der y-Achse verschoben. Die reine

EPDM-Probe ($p = 0$) zeigt in der doppeltlogarithmischen Darstellung eine Steigung mit einem Anstieg von -4 , die auf Porod-Streuung zurückzuführen ist [42]. Ursache dafür kann die Streuung an glatte Oberflächen von kristallinen Bereichen in der Probe sein.

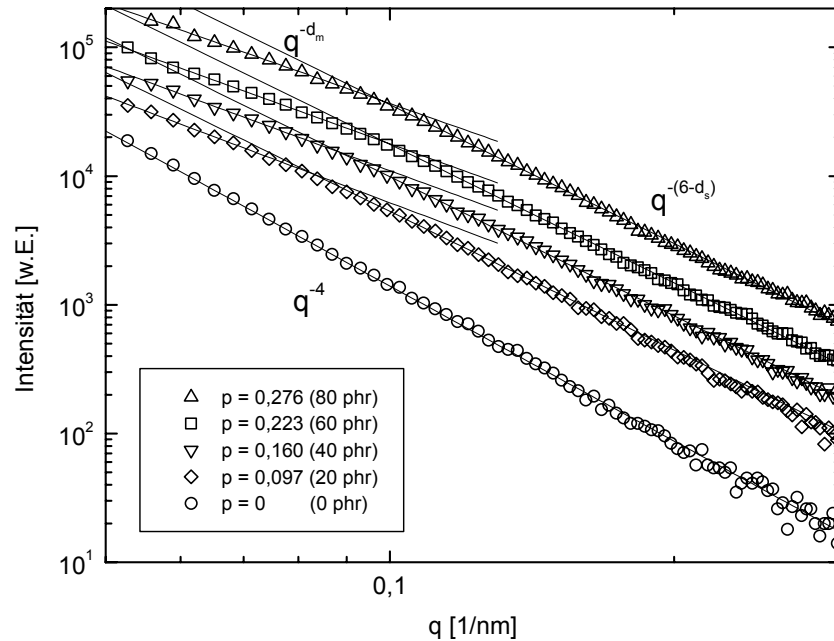


Abbildung 5.6: Streukurven aus den SAXS-Messungen an Serie 2 (EPDM-Matrix mit N330). Aus den Steigungen der angepassten Geraden wurden die Oberflächenfraktalität d_s (rechte Geraden), die Massenfraktalität d_m (linke Geraden) und aus den Schnittpunkten die Crossoverlänge r_0 ermittelt. Die Kurve der Probe mit einem Rußgehalt von $p = 0,276$ ist um den Faktor 1,6 entlang der y-Achse verschoben.

Die Proben mit Rußpartikeln zeigen einen leichten Knick, der durch die jeweils zwei angepassten Geraden verdeutlicht wird. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben ergeben sich für Streuung an Strukturen, die eine Massen und eine Oberflächenfraktalität besitzen, in der doppeltlogarithmischen Darstellung zwei lineare Bereiche. Die Oberflächenfraktalität d_s (große Streuwinkel) und die Massenfraktalität d_m (kleine Streuwinkel) können aus den Steigungen der beiden angepassten Geraden nach den Gleichungen (3.21) und (3.22) bestimmt werden. Aus den Schnittpunkten der Geraden (q_C , I_C) in Abbildung 5.6 kann mit $r_C = 2\pi/q_C$ die Crossoverlänge r_C ermittelt werden. Die so bestimmten fraktalen Dimensionen und die Crossoverlängen r_C sind in Tabelle 5.4 aufgetragen.

Volumenanteil p	d_s	d_m	r_c [nm]
0,087 (20 phr)	$2,41 \pm 0,02$	$2,58 \pm 0,07$	64 ± 2
0,160 (40 phr)	$2,41 \pm 0,02$	$2,65 \pm 0,07$	62 ± 2
0,223 (60 phr)	$2,42 \pm 0,02$	$2,68 \pm 0,07$	72 ± 2
0,276 (80 phr)	$2,42 \pm 0,02$	$2,75 \pm 0,07$	76 ± 2

Tabelle 5.4: Ergebnisse für die Oberflächenfraktalität d_s , die Massenfraktalität d_m und die Crossoverlänge r_c für Serie 2 (EPDM mit N330)

Da für die Bestimmung der Massenfraktalität d_m ein wesentlich kleinerer Streubereich zur Verfügung stand als für die Bestimmung der Oberflächenfraktalität d_s , sind die relativen Fehler für d_m (2,6 %) größer als für d_s (0,8 %). Die relativen Fehler für d_m sind etwa genauso groß wie die beobachtete Änderung von d_m in Abhängigkeit vom Volumenanteil p . Deshalb geben diese Daten bestenfalls einen Trend wieder.

Die gleiche Analyse wurde für die Messungen an den Proben mit dem entsprechenden Füllgrad aus der Serie 1 mit einer Naturkautschukmatrix und dem Ruß N339 durchgeführt. Die Ergebnisse für diese beiden Serien sind in Tabelle 5.5 aufgetragen.

Volumenanteil p	d_s	d_m	r_c [nm]
0,091 (20 phr)	$2,46 \pm 0,04$	$2,58 \pm 0,05$	68 ± 2
0,167 (40 phr)	$2,41 \pm 0,04$	$2,60 \pm 0,05$	66 ± 2
0,231 (60 phr)	$2,46 \pm 0,04$	$2,6 \pm 0,2$	60 ± 3
0,286 (80 phr)	$2,51 \pm 0,04$	$2,6 \pm 0,2$	60 ± 3

Tabelle 5.5: Ergebnisse für die Oberflächenfraktalität d_s , die Massenfraktalität d_m und die Crossoverlänge r_c für Serie 1 (NR mit N339)

Die Werte für die Serien mit der Naturkautschukmatrix sind grundsätzlich mit einem größeren Fehler behaftet als die mit der EPDM-Matrix, da in Naturkautschuk gegenüber dem „reinen“ synthetisierten EPDM Verunreinigungen als weitere Streuzentren wirken. Obwohl die Verunreinigungen im Verhältnis zum Ruß nur schwach streuen, verursachen sie ein größeres Rauschen als bei EPDM. Aus diesem Grund sind in Abbildung 5.7 die aus Abbildung 5.6 ermittelten Werte d_m und d_s für die Serie 2 (EPDM mit N330) graphisch dargestellt.

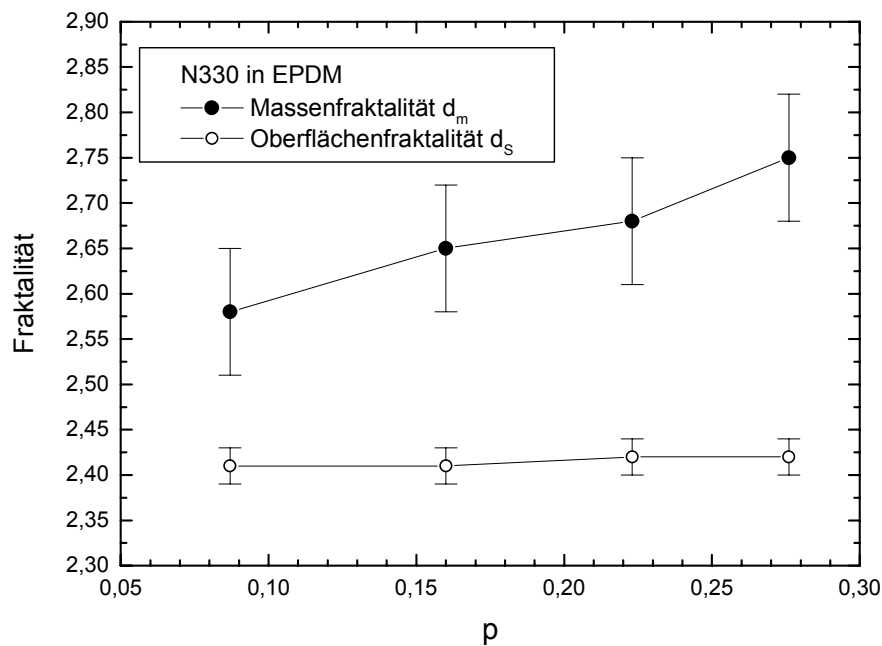


Abbildung 5.7: Ergebnisse für die Oberflächenfraktalität d_s und die Massenfraktalität d_m für die Serie 2 (EPDM mit N330), bei der Rußgehalt p variiert wurde.

Sehr gut sind die unterschiedlichen Trends in d_m und d_s zu erkennen. Während die Oberflächenfraktalität d_s in etwa konstant über den gesamten Füllgradbereich verläuft, ergibt sich mit steigendem Volumenanteil des Rußes eine höhere Massenfraktalität d_m . Die gleichbleibende Oberflächenfraktalität entspricht der Vorstellung, dass die Form bzw. die Verzweigung der Aggregate durch den Füllgrad nicht beeinflusst wird. Der durch die Aggregate eingenommene Raum und damit die gemessene Massenfraktalität steigen dagegen mit dem Füllgrad.

Vergleicht man die ermittelten Crossoverlängen r_C mit den Werten in Tabelle 5.1, dann wird deutlich, dass diese nicht dem Durchmesser r_0 eines Primärpartikels entsprechen, sondern dem Durchmesser R des aus mehreren Primärpartikeln zusammengesetzten Aggregats. Damit muss q_C mit $q_R = 2\pi/R$ identifiziert werden.

Aus diesem Grund muss die bisher übliche Interpretation [42] solcher Streumessungen, wie sie in Kapitel 3.2, Abbildung 3.6, gezeigt ist, überdacht werden. Nach dieser Betrachtung markiert $q_R = 2\pi/R$ den Übergang zwischen dem Bereich der Massenfraktalität d_m der Aggregate ($q > q_R$) und dem Kontinuum, in dem die Intensität einen konstanten Verlauf besitzt ($q < q_R$).

Bei den vorliegenden Messungen lassen die Steigungen der angepassten Geraden für $q < q_R$ dagegen auf ein massenfraktales Verhalten nach Gleichung (3.21) schließen. Die Massenfraktalität d_m wird den Agglomeraten zugeordnet, die sich aus den Aggregaten zusammensetzen.

Für $q > q_R$ müssen die Steigungen der Geraden als oberflächenfraktales Verhalten der Aggregate nach Gleichung (3.22) interpretiert werden. Eine Interpretation als massenfraktales Verhalten der Aggregate führt zu Werten $d_m \approx 3,6$. Dies ergibt keinen Sinn, da die Obergrenze $d_m = 3$ ist. Folglich wird die Fraktalität der Aggregate nicht durch die Massenfraktalität d_m , sondern durch die Oberflächenfraktalität d_s beschrieben. Es handelt sich bei den hier untersuchten Aggregaten nicht um besonders verzweigte, sondern eher kompakte Strukturen (d.h. keine Massenfraktalität) mit einer unregelmäßigen Oberfläche.

Nach dieser neuen Interpretation müssen zwei weitere Übergänge existieren. Bezeichnet R_A den Durchmesser der Agglomerate, so findet bei $q_A = 2\pi/R_A$ der Übergang in das vom Kontinuum geprägte Verhalten statt. Unterscheidet sich die Oberflächenfraktalität der Aggregate von der Oberflächenfraktalität der Rußpartikel, so führt dies zu einem Übergang bei $q_0 = 2\pi/r_0$.

Obwohl der zu erwartende Wert für q_0 im Messbereich liegt, konnte aufgrund des hohen Rauschens in diesem Bereich bei keiner Messung ein Abknicken festgestellt werden.

5.3.2.2 Abhängigkeit der Oberflächen- und Massenfraktalität vom Rußtyp

Bei den Proben der Serie 3 wurde nicht der Rußgehalt, sondern der Rußtyp variiert. Zusätzlich wurde eine Probe vermessen, die vom gleichen Rußgehalt und -typ war, aber mit einem die Rußstruktur „schonenden“ Mischverfahren hergestellt wurde. Die Messdaten mit den angepassten Geraden werden in Abbildung 5.8 gezeigt. Auch hier sind die Messdaten zur besseren Übersichtlichkeit zum Teil entlang der y-Achse verschoben: die Proben mit den Rußen N234 und N339 jeweils im den Faktor 0,5, die Probe mit dem schonenden Mischverfahren um den Faktor 4.

Auch hier hat man das Problem, dass im Streubereich der Massenfraktalität (kleine q -Werte) zu wenig Messpunkte vorhanden sind, um diese mit einem zufriedenstellenden Fehler zu ermitteln. Allerdings liegt bei dieser Messreihe das Hauptinteresse auf der Oberflächenfraktalität d_s , da hier nicht der Rußgehalt, sondern der Rußtyp d.h. die spezifische Oberfläche variiert wurde. Dennoch zeigen die aus den Geradenanpassungen abgeleiteten

Parameter d_s in Tabelle 5.6 im Rahmen des Fehlers keine signifikanten Änderungen. Gut ist dagegen die Übereinstimmung der aus dem Crossover bestimmten Durchmessers mit den in [79] angegebenen Aggregatdurchmessern.

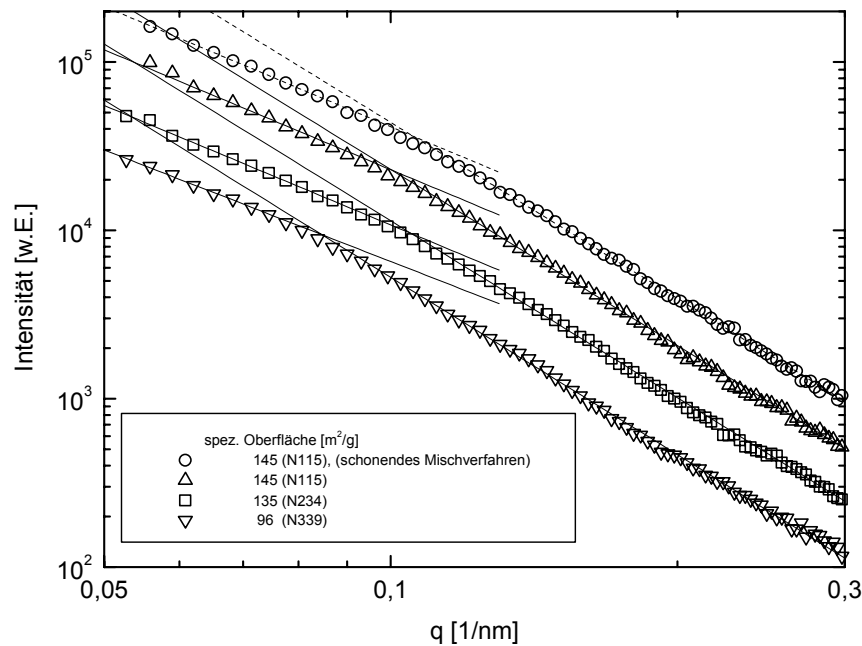


Abbildung 5.8: Streukurven aus den SAXS-Messungen an Serie 3 (NR mit Variation des Rußtyps). Aus den Steigungen der angepassten Geraden wurden die Oberflächenfraktalität d_s (rechte Geraden), die Massenfraktalität d_m (linke Geraden) und aus den Schnittpunkten die Crossoverlänge r_C ermittelt.

In [42] wurden ähnliche Messungen durchgeführt. In dieser Arbeit stand ein größerer Streuwinkelbereich zur Verfügung, und so konnten die Massenfraktalitäten und die Crossoverlängen genauer berechnet werden. Während die Crossoverlängen den hier gefundenen entsprechen, liegen die in [42] ermittelten Werte für die Massenfraktalität d_m zwischen 1,9 und 2,0. Allerdings wurden in [87] mit Hilfe von TEM-Aufnahmen massenfraktale Dimensionen gefunden, die näher an den hier gefundenen Werten liegen.

Also lassen sich auch bei einem größeren Streuwinkelbereich d_m und d_s mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung in Bezug auf ihre Unterschiede nur mit unzureichender Sicherheit bestimmen. Sie liefern aber den wichtigen Hinweis, dass die aus den Primärpartikel gebildeten Aggregate, die in dieser Arbeit untersucht wurden, nicht sehr weit verzweigt sein können. Die Verzweigung ist so gering, dass ein Aggregat als kompaktes Material mit unregelmäßiger Oberfläche und nicht als poröses Material angesehen werden muss. Es besitzt

folglich eine Oberflächen- aber keine Massenfraktalität. Sie sind also als Grundeinheiten der Netzwerke anzusehen.

	Literaturwerte		Serie 3 (Füllgrad 46 phr)		
Rußtyp	Aggregat- durchmesser [nm]	Spez. Oberfläche [m ² /g]	d_s	d_m	r_c [nm]
N115 (schonend)	54	145	$2,53 \pm 0,04$	$2,37 \pm 0,07$	59 ± 2
N115	54	145	$2,53 \pm 0,04$	$2,36 \pm 0,13$	63 ± 2
N234	66	135	$2,51 \pm 0,04$	$2,36 \pm 0,08$	60 ± 2
N339	75	96	$2,50 \pm 0,04$	$2,20 \pm 0,07$	76 ± 2

Tabelle 5.6: Ergebnisse für die Oberflächenfraktalität d_s , die Massenfraktalität d_m und die Crossoverlänge r_0 für die Serie 3, bei denen der Rußtyp variiert wurde. Ebenfalls eingetragen sind die Literaturwerte aus [79].

5.4 Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen

Eine weitere Charakterisierung der Probenreihen geschah mit Hilfe der Kalorimetrie. Dazu wurde ein DSC7 der Firma Perkin Elmer verwendet. Eine kleine Probenmenge (ca. 10 mg) wurde in einem Aluminiumbehälter mit einer definierten Temperaturrampe aufgeheizt und wieder abgekühlt und die dazu benötigte, bzw. frei werdende Wärmemenge aus dem Differenzwärmestrom zu einem leeren Referenzbehälter bestimmt. Dies wurde zweimal hintereinander ausgeführt, um Einflüsse der Vorgeschichte (Herstellung und Lagerung) der Proben auszuschließen. Ohne Eichung erhält man nur relative Werte, so dass die Kurven zur besseren Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben sind (die Proben mit $p = 0,276$ und $p = 0,223$ um +2,7, die Probe mit $p = 0,16$ um +1,2)

In Abbildung 5.9 sind die Heizkurven der 2. Probenreihe mit der EPDM-Matrix dargestellt. Die Temperaturrampe erfolgte mit einer Rate von 10 K/min. Deutlich sind die Stufen des Glasübergangs der EPDM-Matrix bei $T_{G, EPDM} = -58^\circ\text{C}$ zu erkennen. Sie sind in ihrer Lage von der eingebrachten Rußmenge unabhängig und entsprechen der Glastemperatur von reinem EPDM [88].

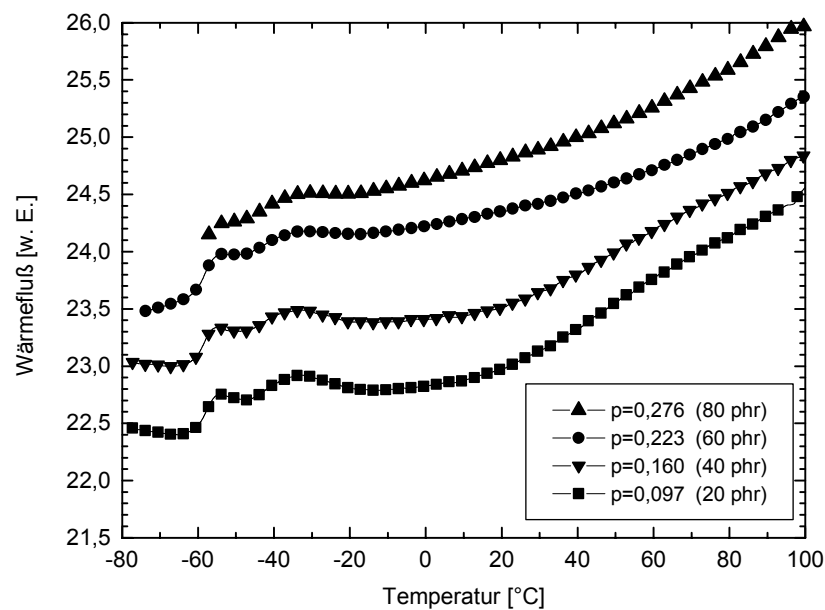


Abbildung 5.9: DSC-Heizkurven des 1. Heizens bei Probenserie 2: EPDM mit N330 (Temperaturrate: 10 K/min, Messkurven zur besseren Übersicht entlang der y-Achse verschoben)

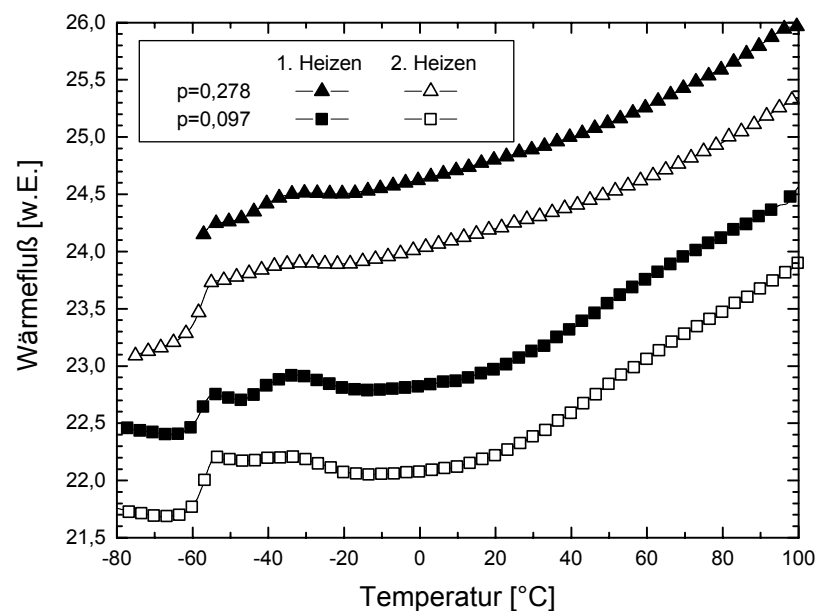


Abbildung 5.10: DSC-Heizkurven der 1. und 2. Messung für die Proben der Serie 2 (EPDM-Matrix) mit einem Rußgehalt von $p = 0,097$ (20 phr, Vierecke) und $p = 0,278$ (80 phr, Dreiecke, 1. Heizen um +2,7, 2. Heizen um +1,2 verschoben), Temperaturrate: 10 K/min

Bei $T = -33^{\circ}\text{C}$ befindet sich ein Maximum, das auf das Aufschmelzen kristalliner Bereiche, die sich während der Herstellung ausgebildet haben, zurückzuführen ist [89]. Die Fläche unter dem Maximum wird mit zunehmenden Rußgehalt geringer. Dies hat seine Ursache darin, dass mit steigendem Rußanteil immer größere Anteile der Gummimatrix als bound rubber an den Kohlenstoff gebunden und somit unbeweglich werden und nicht mehr zur Kristallisation und zum Aufschmelzen beitragen können [90, 91]. Beim Zweiten Heizen und Kühlen verschwand das Maximum bei ca. -33°C fast vollständig (Abbildung 5.10), da die Kühl- und Heizraten vermutlich zu groß für eine Rekristallisation sind, bzw. diese kritisch behindern.

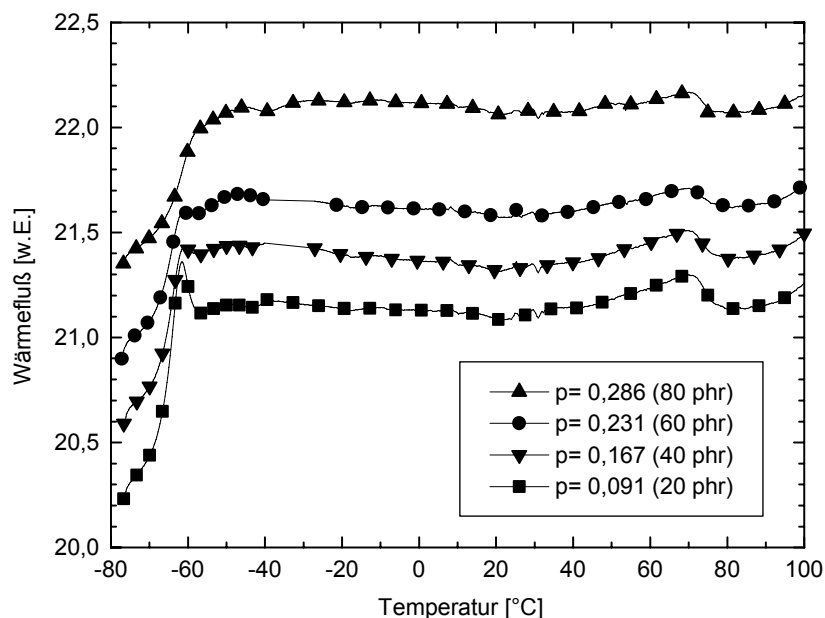


Abbildung 5.11: DSC-Heizkurven des Heizens bei Probenserie I: Naturkautschuk mit verschiedenen Anteilen Ruß (Temperaturrate: 10 K/min, Probe mit $p = 0,231$ um $+0,8$ entlang der y-Achse verschoben)

Bei den Proben mit Naturkautschuk liegt die gemessene Glasübergangstemperatur beim Heizen bei $T_{G, NR} = -63^{\circ}\text{C}$. Sie ist ebenfalls unabhängig vom Rußgehalt der untersuchten Proben (Abbildung 5.11). Auch hier tritt ein Maximum auf, das allerdings nicht wie bei den Proben mit einer EPDM-Matrix dicht oberhalb der Glasstufe liegt, sondern sich relativ breit über einen Temperaturbereich von $T = 40^{\circ}\text{C}$ bis $T = 80^{\circ}\text{C}$ erstreckt. Aus der Asymmetrie und der großen Breite des Anstiegs (das Maximum liegt bei $T = 70^{\circ}\text{C}$) kann man schließen, dass es sich dabei nicht nur um einen, sondern um mehrere Phasenübergänge handeln muss. Des weiteren tritt das Extremum in ähnlicher Form bei allen Proben unabhängig von dem

Rußgehalt und von dem Messdurchlauf, d.h. sowohl beim ersten als auch beim zweiten Heizen auf. Diese Anzeichen lassen auf das Aufschmelzen von Verunreinigungen schließen, die in dem Naturkautschuk im allgemeinen vorhanden sind. Diese Verunreinigungen sind stark abhängig von der Charge. So konnten bei der Probenserie 3, bei der ebenfalls eine Naturkautschukmatrix verwendet wurde, in einem vergleichbaren Temperaturbereich nur sehr schwache Maxima festgestellt werden (Abbildung 5.12). Es ist auch vorstellbar, dass in Naturkautschuk selbst verschiedene Kristallmodifikationen vorkommen, die aber ebenfalls chargenabhängig sind.

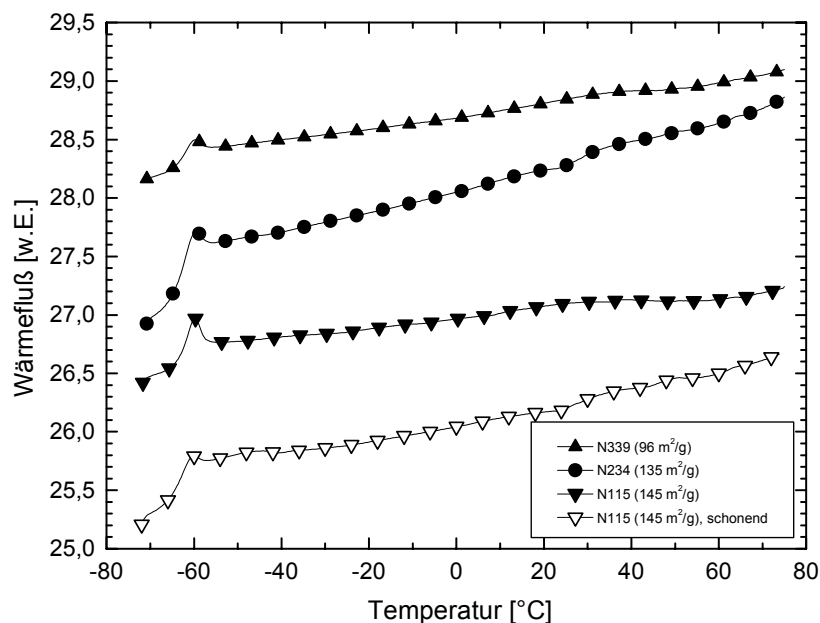


Abbildung 5.12: DSC-Heizkurven des Heizens bei Probenserie 3: Naturkautschuk mit verschiedenen Rußtypen (Temperaturrate: 10 K/min, Probe mit N234 um +5, Probe mit N115 um +4 entlang der y-Achse verschoben)

Alle kalorimetrischen Messungen wurden mit gebräuchlichen Standard-Heiz-/Kühlraten von 10 K/min durchgeführt. Für den Vergleich mit den folgenden dielektrischen Untersuchungen war es wichtig zu wissen, ob sich eine Veränderung der Heizrate auf die Beobachtungen auswirkt. Um dies zu überprüfen, wurde deshalb eine Messung mit dem Temperaturprofil einer dielektrischen Messung durchgeführt, d.h. zuerst wurde die Probe mit einer durchschnittlichen Kühlrate von ca. 4 K/min abgekühlt und anschließend mit einer Heizrate von ca. 0,2 K/min wieder aufgeheizt. Es stellte sich heraus, dass die Messung keine wesentlichen Unterschiede zu den Messungen mit einer Heiz-/Kühlrate von 10 K/min zeigte.

6 ERGEBNISSE DER DIELEKTRISCHEN RELAXATIONSSPEKTROSKOPIE

Rußgefüllte Elastomere besitzen interessante dielektrische Eigenschaften, wie z.B. große statische Dielektrizitätszahlen in der Größenordnung 10^4 . Darüber hinaus gibt es verschiedene Theorien, die ihr dielektrisches Verhalten beschreiben. In diesem Kapitel sollen allgemein dielektrische Messungen an rußgefüllten Elastomeren dargestellt und analysiert werden. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit der Füllpartikel ist es auch von Interesse, die Leitfähigkeit der Proben zu untersuchen. Deshalb bietet es sich an, neben der komplexen Dielektrizitätszahl ε^* auch die komplexe Leitfähigkeit σ^* zu betrachten.

Für die Interpretation der Ergebnisse gibt es mehrere theoretische Ansätze, die sich grob in drei Gruppen aufteilen lassen: die Maxwell-Wagner-Sillars-Theorie (Kapitel 2.2), Perkolationstheorien sowohl für das Diffusions- als auch das RC-Modell (Kapitel 3.3) und die Betrachtung von Ersatzschaltkreisen aus Kondensatoren und Widerständen (siehe Kapitel 3.3.2). Diese Theorien sollen anhand der Ergebnisse auf ihre Eignung für rußgefüllte Elastomere diskutiert werden und so das physikalische Bild der elektrischen und dielektrischen Eigenschaften weiter vertieft werden.

Die Proben wurden über einen breiten Frequenzbereich mit dielektrischer Relaxationsspektroskopie untersucht. Zunächst werden die Ergebnisse für die Probenserie 1 mit einer Naturkautschukmatrix und verschiedenen Füllgraden von Ruß bei einer Temperatur gezeigt. Danach folgen Untersuchungen der Abhängigkeit von Temperatur dieser Proben. Anschließend werden die Ergebnisse für die Probenserie 2 (EPDM mit N330) dargestellt und schließlich anhand der Probenserie 3 den der Einfluss verschiedener Rußtypen und der Mischungsprozedur untersucht.

6.1 Rußgefüllter Naturkautschuk

In diesem Abschnitt sollen die Abhängigkeit vom Füllgrad der leitfähigen Rußpartikel in der vergleichsweise isolierenden Naturkautschuk-Matrix und der Einfluss der Temperatur auf die dielektrischen Größen betrachtet werden. Nach einer allgemeinen Darstellung der gemessenen Daten folgt die Anpassung der Ergebnisse mit Relaxations- bzw. Leitfähigkeitsfunktionen. Danach werden die bisher dargestellten verschiedenen Theorien anhand der vorhandenen Daten diskutiert. Des Weiteren werden kürzlich publizierte Modellbetrachtungen vorgestellt und auf die Messdaten angewandt.

6.1.1 Darstellung der Messdaten

In diesem Kapitel werden nur Daten von Messungen gezeigt, die bei Raumtemperatur ($T = 25^\circ\text{C}$) durchgeführt wurden. Abbildung 6.1 bis Abbildung 6.4 zeigen Real- und Imaginärteile der komplexen dielektrischen Funktion und der komplexen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Frequenz und dem Füllgrad.

Abbildung 6.1 zeigt den Realteil ε' der dielektrischen Funktion als Funktion der Frequenz.

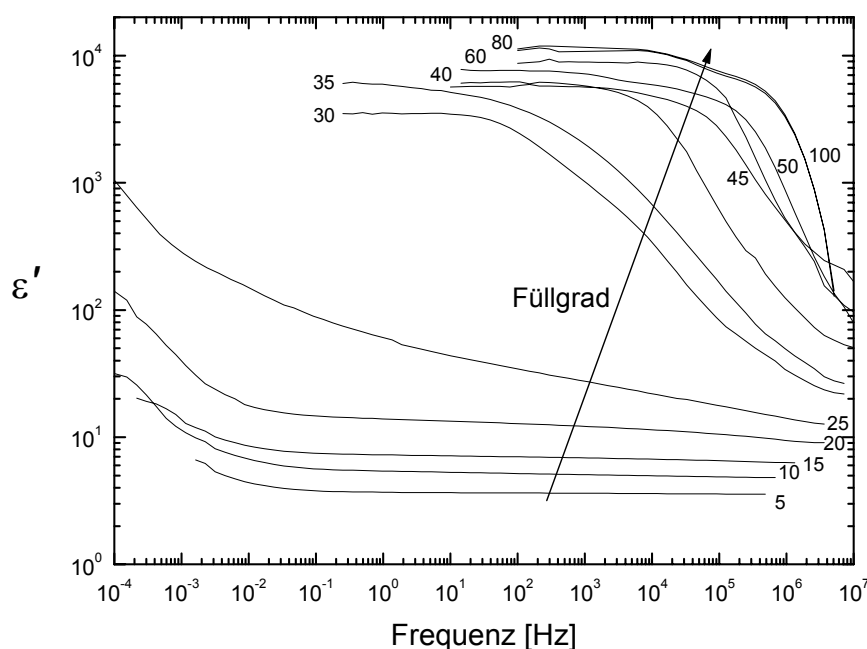


Abbildung 6.1: Verlauf des Realteils ε' der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit von Frequenz und vom Füllgrad für die Probenserie 1 (N339 in Naturkautschuk) bei $T = 25^\circ\text{C}$, die Zahlen geben den Füllgrad des Rußes in phr an.

Dabei sind Gruppen von Füllgraden anhand der $\varepsilon'(f)$ -Kurven unterscheidbar: Die Proben mit einem Füllgrad von 0 bis 25 phr zeigen bei niedrigen Frequenzen ($f < 1$ Hz) einen Anstieg in der Dielektrizitätszahl, der auf eine Relaxation hindeutet; bei den Proben von 30 bis 100 phr ist eine solche Relaxationsstufe bei Frequenzen über 10^3 Hz sichtbar. Zusätzlich kann bei Proben mit einem Rußanteil von 80 phr und 100 phr nicht nur eine, sondern zwei Stufen bzw. Schultern im Frequenzverlauf beobachtet werden. Dies bedeutet, dass bei diesen Proben zwei verschiedene Relaxationsprozesse den Verlauf der Dielektrizitätszahl bestimmen.

Im Falle der hohen Füllgrade sind die sehr großen Werte der Dielektrizitätszahl bei geringen Frequenzen, die eine Größenordnung von 10^4 erreichen, auffällig. Dies ist insofern interessant, da die beiden Einzelkomponenten der Mischung eine verhältnismäßig kleine Dielektrizitätszahl besitzen: Für Ruß beträgt $\varepsilon'_{\text{Ruß}} = 5,7$ [92] und ist weitgehend frequenzunabhängig. Für Naturkautschuk variiert ε'_{NR} von 4,0 bis 5,0 im untersuchten Frequenzbereich $f = 10^7$ bis $f = 10^4$. Dieser Wert ist infolge der Relaxation der Polymerketten frequenzabhängig. Diese Änderung mit der Frequenz ist allerdings gegenüber den Effekten durch den Füllstoff so klein, dass sie bei den folgenden Modell Anpassungen vernachlässigbar ist und der Wert als konstant anzunehmen ist ($\varepsilon'_{\text{NR}} = 4,5$).

Der messbare Frequenzbereich ist bei den dielektrischen Messungen nach unten hin begrenzt. Die Grenze liegt für die untersuchten Proben und das verwendete Messverfahren für nahezu jede Probe unterschiedlich, und ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen Leitfähigkeit und der Probenkapazität, in die die Probengeometrie und die Dielektrizitätszahl der Probe einfließen. Für die Interpretation ist diese Grenze allerdings nur für die Proben mit niedrigen Füllgraden von Bedeutung, da deren Relaxationsprozesse bei sehr niedrigen Frequenzen stattfinden. So konnten die charakteristischen Relaxationsstufen in $\varepsilon'(f)$ bei einigen Proben nicht vollständig aufgenommen werden. Dies führt bei der Anpassung von empirischen Relaxationsfunktionen zu einer größeren Unsicherheit in den Anpassparametern.

Für die Proben mit 80 phr und 100 phr wurde die Naturkautschukmatrix durch herstellungsbedingte Zugabe von Weichmachern und anderen Substanzen gegenüber den restlichen Proben verändert. Dies war verfahrenstechnisch nötig, um solche hohen Füllgrade zu erzielen, hat aber u.a. zur Folge, dass der messbare Frequenzbereich bei dem verwendeten dielektrischen Messverfahren nach oben hin bei ca. 3 MHz limitiert war.

Die Frequenzabhängigkeit des Imaginärteils ε'' der dielektrischen Funktion ist in Abbildung 6.2 gezeigt. Der nach Gleichung (3.34) aus ε'' berechnete Realteil der Leitfähigkeit σ' findet sich in Abbildung 6.3.

Die Gleichstromleitfähigkeit geht in den Verlauf von ε'' als Gerade ein, deren Steigung umgekehrt proportional zur Frequenz ω ist (siehe Gleichung (3.34)). Bei größeren Frequenzen verliert dieser Anteil deshalb schnell an Bedeutung, und der Kurvenverlauf wird von den Relaxationen dominiert, sich in $\varepsilon''(f)$ als Relaxationsmaxima darstellen. Liegt ein solches Relaxationsmaximum im Bereich niedriger Frequenzen, in der die Gleichstromleitfähigkeit dominiert, so kann es von dieser verdeckt werden.

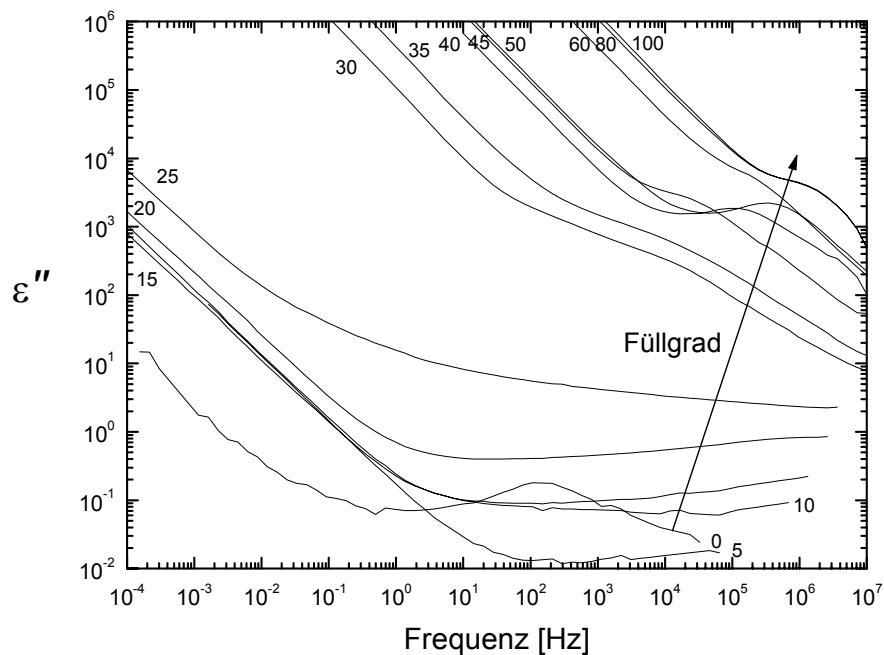


Abbildung 6.2: Verlauf des Imaginärteils ε'' der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit von Frequenz und vom Füllgrad für die Probenserie 1 (N339 in Naturkautschuk) bei $T = 25^\circ\text{C}$, die Zahlen geben den Füllgrad des Rußes in phr an.

In Abbildung 6.2 ist zusätzlich der Kurvenverlauf einer ungefüllten Naturkautschukprobe zu sehen. Deutlich erkennbar ist deren Relaxationsmaximum, das von der Dipolrelaxation in den Polymerketten herrührt. Beim Vergleich mit den rußgefüllten Proben ist zu beobachten, dass dieses Maximum schon beim geringsten Füllgrad nicht mehr auftritt. Aus den temperaturabhängigen Messungen (Kapitel 6.1.10) zeigte es sich, dass diese Polymerrelaxation bei den rußgefüllten Proben immer noch vorhanden ist, sich aber zu wesentlich höheren Frequenzen verschoben hat. Dadurch, dass das viele Segmente des polymeren Netzwerks in gefüllten Systemen an den Ruß gebunden sind, kann dies zu einer Erhöhung der Relaxationsfrequenz führen.

Alternativ zur Darstellung der Komponenten der komplexen dielektrischen Funktion $\varepsilon^*(f)$ in Abbildung 6.1 und Abbildung 6.2 kann man Real- und Imaginärteil der komplexen Leitfähigkeit darstellen. In der $\sigma'(f)$ -Darstellung wird dabei z.B. die Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} als niederfrequenter Grenzfall deutlich sichtbar (Abbildung 6.3). Dabei lassen sich die Werte von σ_{DC} in zwei Gruppen einteilen: Für Proben mit einem Füllgrad bis 25 phr ist σ_{DC} sehr gering, um sprunghaft für die Proben mit einem Füllgrad über 25 phr zu deutlich

größeren Werten anzusteigen. Dieses für einen Perkolationsübergang typische Verhalten soll später genauer analysiert werden. Auch im frequenzabhängigen Wechselstromverhalten zeigen sich Unterschiede. Bei Frequenzen $f > 10^2$ Hz folgen die Proben mit einem Füllgrad bis 25 phr einem Potenzgesetz $\sigma' \propto f^n$, wobei der Exponent n für alle Proben ähnlich ist. Die Proben mit einem Füllgrad über 25 phr folgen ebenfalls $\sigma' \propto f^n$, allerdings ist dieser Bereich zu hohen Frequenzen limitiert und es deutet sich ein Hochfrequenzplateau der Leitfähigkeit an.

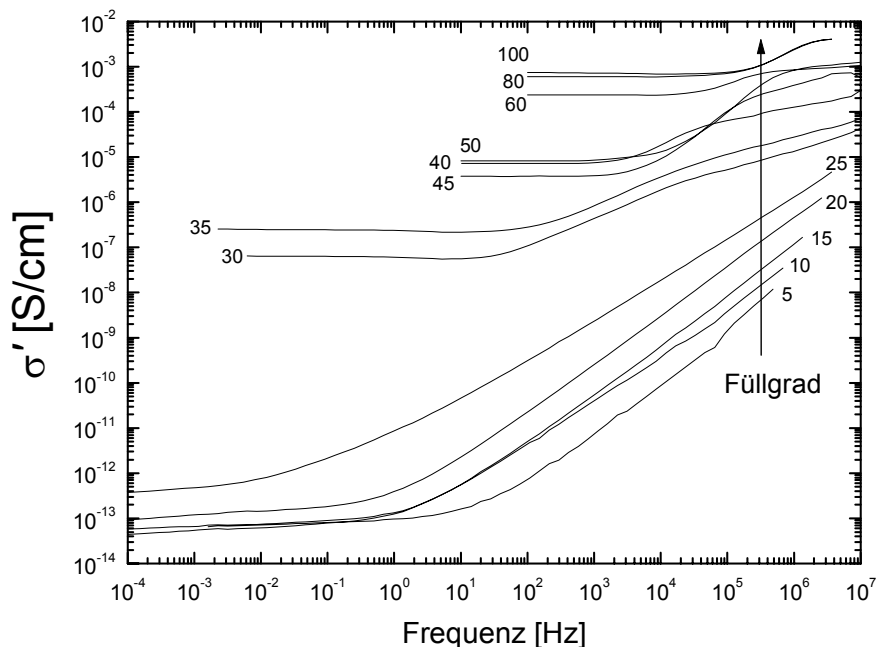


Abbildung 6.3: Verlauf des Realteils σ' der komplexen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Frequenz und vom Füllgrad für die Probenserie 1 (N339 in Naturkautschuk) bei $T = 25^\circ\text{C}$, die Zahlen geben den Füllgrad des Rußes in phr an.

Die Darstellung des Imaginärteils σ'' der komplexen Leitfähigkeit (Abbildung 6.4), die mit dem Realteil der Dielektrizitätszahl ε' verknüpft ist, wird nur der Vollständigkeit halber gezeigt, da wegen der geringen Anschaulichkeit („Verlustkomponente der Leitfähigkeit“) die Interpretation in dieser Darstellung eher unüblich ist und auch in dieser Arbeit nicht verfolgt wird.

Unabhängig von der Darstellung zeigt es sich, dass einzelne Proben etwas im Trend vom Verhalten der übrigen Proben der Serie abweichen. Solche Abweichungen liegen zum Teil im

Bereich des Messfehlers. Hinzu kommt, dass es insbesondere bei Proben mit niedrigem Rußgehalt schwierig ist, die Proben unter exakt gleichen Bedingungen herzustellen. So variieren die Proben nicht nur im Rußgehalt, sondern auch durch die geringfügig unterschiedliche Vorgeschichte, die z.B. zu unterschiedlicher Dispersion der Rußpartikel und damit zu von der Serie abweichenden Ergebnissen führen kann.

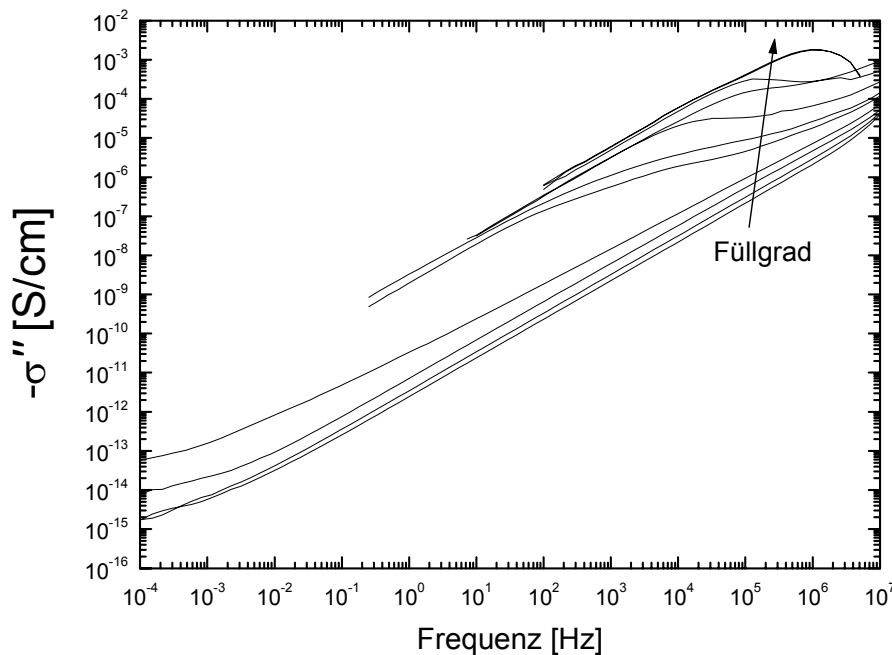


Abbildung 6.4: Verlauf des Realteils σ' der komplexen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Frequenz und vom Füllgrad für die Probenserie 1 (N339 in Naturkautschuk) bei $T = 25^\circ\text{C}$

6.1.2 Anpassen von Relaxations- und Leitfähigkeitsfunktionen

Um den Verlauf der Messdaten quantitativ interpretieren zu können, werden aus der Anpassung von Relaxationsfunktionen und Leitfähigkeitsfunktionen an $\varepsilon^*(f)$ bzw. $\sigma^*(f)$ geeignete Parameter bestimmt.

Dazu wurden in der Auftragung des Realteils $\varepsilon'(f)$ und des Imaginärteils $\varepsilon''(f)$ der dielektrischen Funktion über der Frequenz ein Leitfähigkeitsterm und ein bzw. zwei Havriliak-Negami-Funktionen (Gleichung (2.10)) zunächst rein phänomenologisch angepasst:

$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon' - i\varepsilon''(f) = -i\left(\frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0 \omega}\right) + \frac{\Delta\varepsilon_{LF}}{\left(1 + (i 2\pi f \tau_{LF})^{\alpha_{LF}}\right)^{\beta_{LF}}} + \frac{\Delta\varepsilon_{HF}}{\left(1 + (i 2\pi f \tau_{HF})^{\alpha_{HF}}\right)^{\beta_{HF}}} + \varepsilon_{\infty}. \quad (6.1)$$

Die Anpassung ergibt die Relaxationsstärken $\Delta\varepsilon_{HF} = \varepsilon_{S, HF} - \varepsilon_{\infty}$ für den hochfrequenten und $\Delta\varepsilon_{LF} = \varepsilon_{S, LF} - \varepsilon_{S, HF}$ für den niederfrequenten Prozess. Die zugehörigen Relaxationsfrequenzen sind $f_{HF} = 1/(2\pi \tau_{HF})$ und $f_{LF} = 1/(2\pi \tau_{LF})$ mit den entsprechenden Kreisfrequenzen $\omega_{HF} = 1/\tau_{HF}$ und $\omega_{LF} = 1/\tau_{LF}$. Die Kurvenform wird von den Formparametern α_{LF} und β_{LF} , bzw. α_{HF} und β_{HF} bestimmt. Dies wird in Abbildung 6.5 und Abbildung 6.6 am Beispiel einer Probe aus Naturkautschuk mit 50 phr N339 (Probenserie 1) bei $T = 40^\circ\text{C}$ für ε' und ε'' gezeigt. Die Parameter aller Anpassungen sind im Anhang (Abschnitt 8.1) aufgelistet.

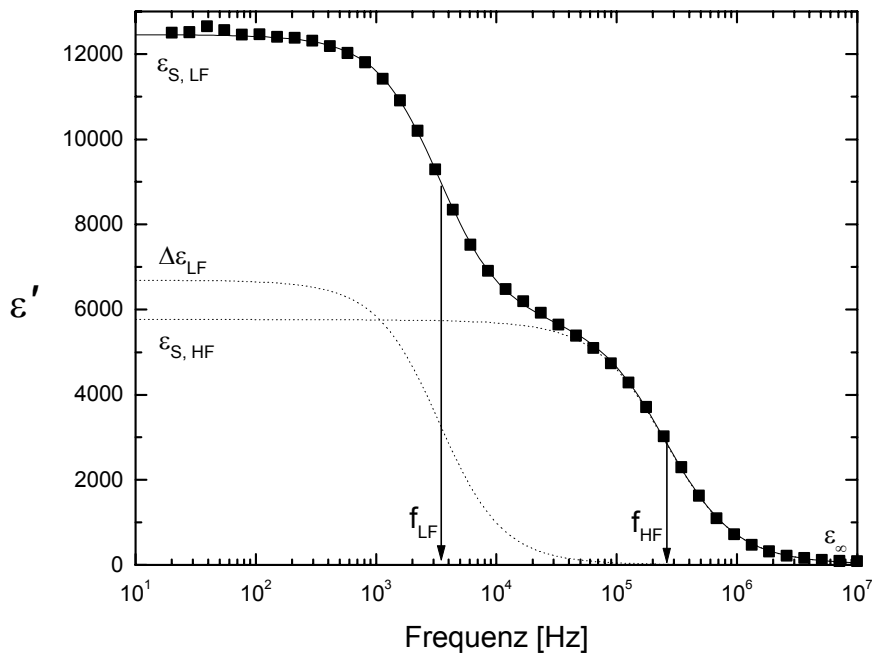


Abbildung 6.5: Messwerte und Anpassungen mit zwei Havriliak-Negami-Gleichungen (Gleichung (6.1)) für den Realteil ε' der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit von Frequenz für die Probe Naturkautschuk mit 50 phr N339 ($T = 40^\circ\text{C}$)

Ein Beispiel für eine solche Anpassung für ε' , die für alle Proben und alle untersuchten Temperaturen durchgeführt wurden, zeigt Abbildung 6.5. Die zwei Stufen in der Auftragung von ε' über der Frequenz, die zwei Relaxationsprozessen entsprechen, sind deutlich voneinander zu unterscheiden. In dieser Abbildung sind die Realteile der beiden einzelnen

empirischen Havriliak-Negami-Funktion (Gleichung (6.1), gepunktet) und deren Summe (durchgezogene Linie) zusammen mit den Messdaten (Vierecke) dargestellt.

Es stellte sich heraus, dass beide Relaxationen (siehe auch ε'' in Abbildung 6.5) symmetrisch um die jeweilige Relaxationsfrequenz verbreitert sind, d.h. dass bei den Anpassungen der Asymmetrieparameter β für beide Relaxationen sehr nahe 1 ist. Im weiteren wurde β für die Anpassungen auf einen Wert von 1 festgesetzt. Lediglich der Breiteparameter a variierte.

Um auch die Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} aus den Messdaten zu ermitteln, erfolgte die Datenanalyse ebenfalls in der Darstellung von ε'' (Abbildung 6.6) und σ' (Abbildung 6.7) über der Frequenz.

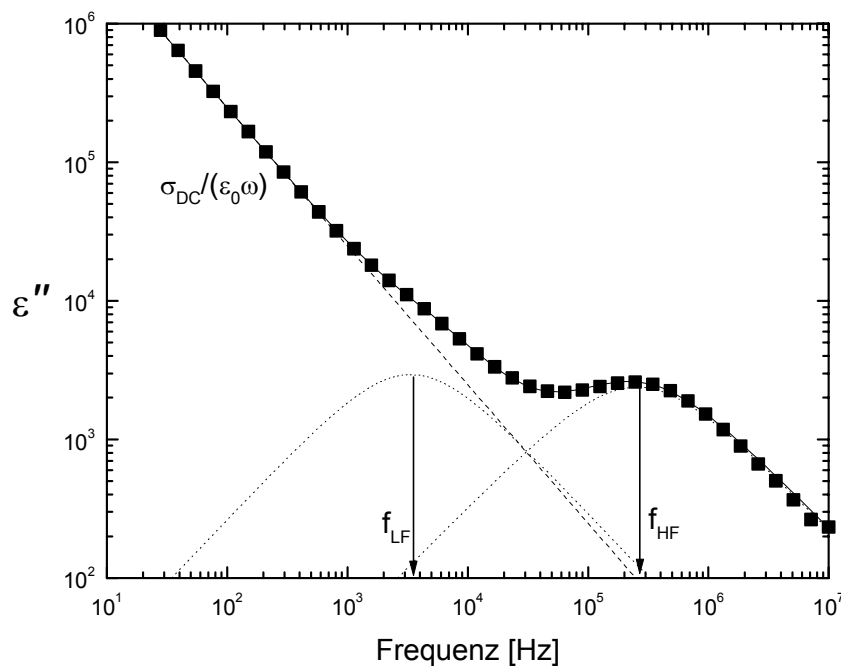


Abbildung 6.6: Messwerte und Anpassungen mit zwei Havriliak-Negami-Gleichungen und einem Leitfähigkeitsterm (Gleichung (6.1)) für den Imaginärteil ε'' der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit von Frequenz für die Probe Naturkautschuk mit 50 phr N339 ($T = 40^\circ\text{C}$)

Dabei wird zunächst deutlich, dass die niederfrequente Relaxation in ε'' fast vollständig von der Gleichstromleitfähigkeit verdeckt wird und so in den Darstellungen nicht oder nur schlecht zu entdecken ist. Die Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} kann nun leicht aus der

Anpassung einer Gerade mit einer Steigung proportional zu $1/\omega$ in Abbildung 6.6, bzw. einer Sättigungsgeraden mit dem Wert σ_{DC} in Abbildung 6.7 ermittelt werden (jeweils gestrichelt).

Bei den Proben mit einem geringen Rußgehalt machten diese Art der Anpassungen die Bestimmung der Gleichstromleitfähigkeit überhaupt erst möglich, da der dazugehörige Bereich, der ausschließlich durch σ_{DC} dominiert wird, sowohl in der Darstellung $\varepsilon''(f)$ von als auch von $\sigma'(f)$ (Abbildung 6.7) unterhalb des Frequenzmessfensters liegt.

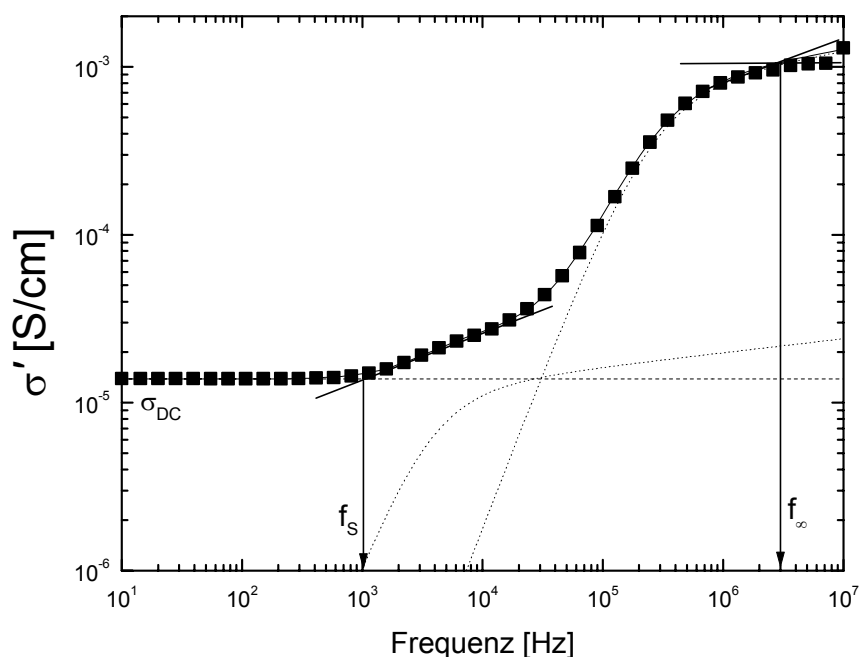


Abbildung 6.7: Messwerte und Anpassungen mit zwei Havriliak-Negami-Gleichungen und einem Leitfähigkeitsterm (Gleichung (6.1), Parameter wie Abbildung 6.6) für den Realteil σ' der Leitfähigkeitsfunktion in Abhängigkeit von Frequenz für die Probe Naturkautschuk mit 50 phr N339 ($T = 40^\circ\text{C}$)

In der Darstellung als komplexe dielektrische Funktion ε^* werden zur Beschreibung der Lage der Relaxationen die Relaxationsfrequenzen benutzt. In der Darstellung als Leitfähigkeit $\sigma'(f)$ ist es vielfach üblich, die Frequenz f_s (bzw. die Kreisfrequenz $\omega_s = 2\pi f_s$), bei der die Gleichstromleitfähigkeit in die Wechselstromleitfähigkeit übergeht, und zum anderen die Frequenz f_∞ (bzw. ω_∞), bei der die Wechselstromleitfähigkeit in ein Hochfrequenz-Plateau übergeht, zu bestimmen. Die Existenz von f_∞ ist bei dem zur Verfügung stehenden Messbereich nur bei hohen Füllgraden zu beobachten. Diese Frequenzen lassen sich leicht aus

den Schnittpunkten von angepassten Geraden bestimmen. Zusätzlich sind die beiden Relaxationsprozesse (Parameter aus $\varepsilon''(f)$) in der Darstellung σ' über der Frequenz (Abbildung 6.7) eingezeichnet.

Im folgenden soll nun die Vielzahl der rein phänomenologisch gewonnenen Parameter im einzelnen anhand der vorgestellten Theorien und Modelle untersucht und so ihre physikalische Bedeutung erschlossen werden.

6.1.3 Gleichstromleitfähigkeit

In diesem Kapitel sollen die aus den dielektrischen Relaxationsspektren bestimmten Werte für die Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} diskutiert werden. Am einfachsten lässt sich σ_{DC} aus dem niederfrequenten Plateauwert aus der Darstellung der Leitfähigkeit über der Frequenz bestimmen (Abbildung 6.7 und Abbildung 6.3). Im Vergleich zu den anderen im dielektrischen Relaxationsexperiment bestimmbaren Messgrößen, ist die Gleichstromleitfähigkeit, die wohl am häufigsten bestimmte und diskutierte Messgröße. Dies liegt vermutlich daran, dass σ_{DC} ohne großen Aufwand mit einfachen Messanordnungen gemessen werden kann und dabei einen relativ geringen Messfehler aufweist. Hinzu kommt, dass auch die theoretische Beschreibung weit fortgeschritten ist.

Abbildung 6.8 zeigt den Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} für rußgefüllten Naturkautschuk (Probenserie 1) in Abhängigkeit vom relativen Anteil p des Rußes. Sehr deutlich ist der sprunghafte Anstieg nahe einer bestimmten kritischen Konzentration p_C zu sehen. Dieses sprunghafte Ansteigen wird durch die Perkolationstheorie vorhergesagt, die auch den gesamten Verlauf der σ_{DC} - p -Kurve beschreiben kann.

Da die Rußaggregate sich innerhalb der Polymermatrix zu einer Perkulationsstruktur anordnen, kann man die Proben entsprechend des Füllgrades in zwei Gruppen unterteilen: solche mit einem Füllgrad $p < p_C$ (in Abbildung 6.8 weiß) und solche mit einem Füllgrad $p > p_C$ (in Abbildung 6.8 schwarz), wobei p_C der Perkulationsgrenze entspricht. Die Rußkonzentration p_C entspricht dem Füllgrad, ab dem die Rußaggregate ein durch die ganze Probe gehendes Netzwerk ausbilden.

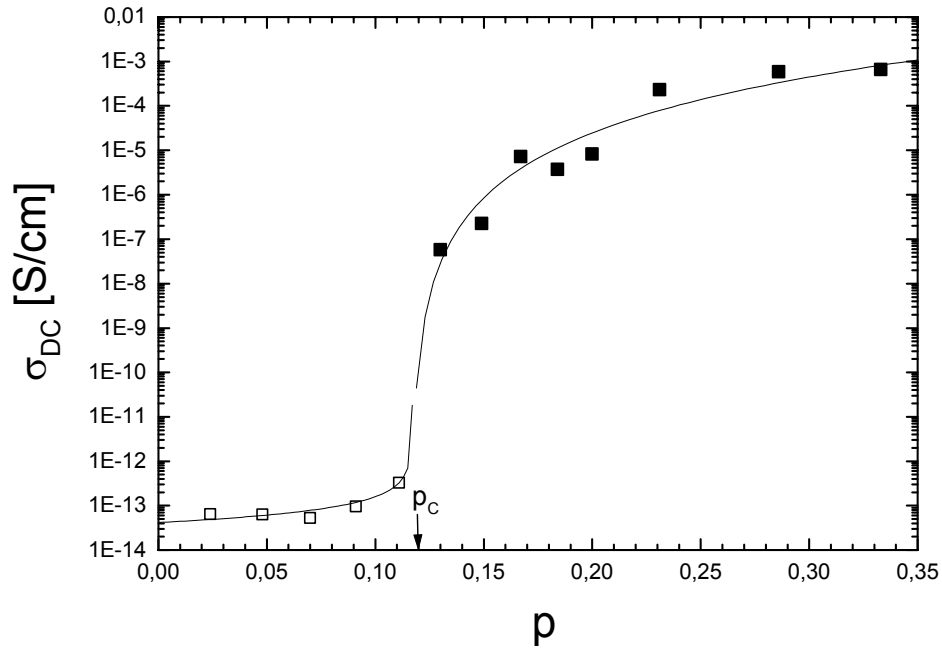


Abbildung 6.8: Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} über dem Volumenbruch p des Rußanteils für die Probenserie 1 (N339 in Naturkautschuk) bei $T = 25^\circ\text{C}$ (weiß: $p < p_c$, schwarz: $p > p_c$); die Linie entspricht dem Verhalten nach der Perkolationstheorie (siehe Text und Tabelle 6.1)

Um die Perkulationsgrenze p_c zu bestimmen, wurde zunächst mit Hilfe der Gleichung (3.28) die zu dieser Konzentration zugehörige Leitfähigkeit ermittelt. Mit den zuvor bestimmten Leitfähigkeiten des Rußes $\sigma_{CB} = 0,3 \text{ S/cm}$ und $\sigma_{NR} = 2 \cdot 10^{-15} \text{ S/cm}$ des Naturkautschuks folgt: $\sigma_{pc} = 9,7 \cdot 10^{-12} \text{ S/cm} \approx 10^{-11} \text{ S/cm}$.

Der Vergleich dieses Wertes mit den Messdaten ergibt, dass der Perkulationsübergang im Füllgradbereich $0,11 < p_c < 0,13$ liegen sollte. Für eine genauere Bestimmung von p_c wurde nach Gleichung (3.44)

$$\sigma_{DC}(p) = \begin{cases} \sigma_{0,p>p_c} (p - p_c)^\mu & \text{für } p > p_c \\ \sigma_{0,p<p_c} (p_c - p)^{-s} & \text{für } p < p_c \end{cases} \quad (6.2)$$

an die $\sigma_{DC}(p)$ -Daten unterhalb und oberhalb des Perkulationsübergangs angepasst. Die Vorfaktoren $\sigma_{0,p>p_c}$ und $\sigma_{0,p<p_c}$ sind rein mathematischer Struktur, da sie den Werten der Gleichstromleitfähigkeit bei den nichtexistierenden Konzentrationen $p = 1 + p_c$ ($\sigma_{0,p>p_c}$) und $p = p_c - 1$ ($\sigma_{0,p<p_c}$) entsprechen.

Um die Schwierigkeiten einer Mehrparameteranpassung zu umgehen, wurde p_C in kleinen Schritten variiert und für die Anpassung der Exponenten s und μ und der Vorfaktoren $\sigma_{0, p < p_C}$ und $\sigma_{0, p > p_C}$ fest gelassen. Der aus der besten Übereinstimmung mit den Messdaten ermittelte Wert für p_C ist $p_C = 0,119 = 27 \text{ phr}$ und stimmt mit vergleichbaren Messungen aus der Literatur überein [93]. Die Parameter der besten Anpassung sind in Tabelle 6.1 angegeben und die zugehörigen Verläufe sind als schwarze Linien in die Abbildung 6.8 eingetragen.

p_C	$\sigma_{0, p < p_C} [\text{S/cm}]$	s	$\sigma_{0, p > p_C} [\text{S/cm}]$	μ
$0,119 \pm 0,005$	$(1,0 \pm 0,8) 10^{-14}$	$0,7 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,5$

Tabelle 6.1: Parameter für die in Abbildung 6.8 abgebildete Gleichung (6.2)

Nach Einsetzen der Parametern aus Tabelle 6.1 in Gleichung (6.2) kann man für den Füllgrade $p = 0$ die Gleichstromleitfähigkeiten $\sigma_{\text{DC, NR}}$ einer reinen Naturkautschukprobe und für $p = 1$ die Gleichstromleitfähigkeiten $\sigma_{\text{DC, CB}}$ für eine reine Rußprobe berechnen. Dabei stimmt die berechnete Gleichstromleitfähigkeit $\sigma_{\text{DC, CB}} = 0,2 \text{ S/cm}$ mit dem vorher gemessen Wert $\sigma_{\text{CB}} = 0,3 \text{ S/cm}$ im Rahmen des Messfehlers überein. Der Wert $\sigma_{\text{DC, NR}} = 4 \cdot 10^{-14} \text{ S/cm}$ liegt dagegen etwa eine Größenordnung über der an reinem Naturkautschuk gemessenen Leitfähigkeit $\sigma_{\text{NR}} = 2 \cdot 10^{-15} \text{ S/cm}$. Dies ist durch die zusätzlichen Beimischungen, die die Leitfähigkeit der Polymermatrix erhöhen, zu erklären.

Der Exponent s , der den Verlauf für $p < p_C$ beschreibt, entspricht dem vorhergesagten Wert aus der Theorie (siehe Tabelle 3.4 bzw. Tabelle 3.5).

Der Exponent μ für den Bereich $p > p_C$ liegt mit 3,5 höher als von der Perkolationstheorie vorhergesagt ($\mu_{\text{Perkolation}} \approx 2,0$). Karásek et al. [94] erhielten bei ihren Untersuchungen an Mischungen aus Styren Butadien Kautschuk (SBR) und Ruß noch höhere Werte, die im Bereich zwischen 6 und 8 liegen. In dieser Arbeit [94] wird von ihnen ein Exponent $\mu \approx 3$ darauf zurückgeführt, dass der Füllstoff nicht aus Kugeln besteht, sondern aus Rußaggregaten, die eine höhere spezifische Oberfläche besitzen und so mit steigendem Gehalt einen stärkeren Beitrag zur Gleichstromleitfähigkeit liefern. Die in [94] gemessenen noch höheren Werte für μ werden damit erklärt, dass die Polymeranteile, die sich innerhalb eines Rußclusters

befinden, zum Rußanteil und nicht mehr zum Matrixanteil gerechnet werden müssen. Das bedeutet, dass der Volumenanteil des Rußes stärker ansteigt, als er der beigegeben Menge entspricht.

Eine andere Erklärung liefern Arbeiten von Klüppel und Heinrich [87, 95]. Sie unterscheiden zwischen zwei verschiedenen Strukturbildungsprozessen, die von der Konzentration abhängen (Abbildung 6.9). Bis zu einer bestimmten Konzentration p^* verhält sich die Gleichstromleitfähigkeit so, wie es von der Perkolationstheorie vorhergesagt wird. Die Aggregate ordnen sich so an, dass die dabei von ihnen gebildeten Agglomerate (oder auch „Sekundäre Aggregate“, bzw. „Cluster“) noch einen solchen Abstand zueinander besitzen, dass deren innere Struktur das Leitfähigkeitsverhalten nicht zusätzlich beeinflusst (Abbildung 6.9, a).

Für Konzentrationen $p > p^*$ liegen die Agglomerate aneinander (Abbildung 6.9, b, „Cluster by Cluster Aggregation“, CCA). Die Zugabe weiterer Aggregate führt nun nicht mehr vorrangig zur Bildung von neuen Leitungspfaden, sondern zu einer Verdichtung der inneren Struktur der Agglomerate. Diese Verdichtung dominiert nun das Verhalten der Leitfähigkeit $\sigma_{DC}(p)$ in Abhängigkeit von der Konzentration. Daher gilt auch für diesen Bereich ein anderer Exponent μ^* , mit dem die Leitfähigkeit mit dem Füllgrad ansteigt:

$$\sigma_{DC}(p) \propto p^{\mu^*} \quad \text{für } p > p^*. \quad (6.3)$$

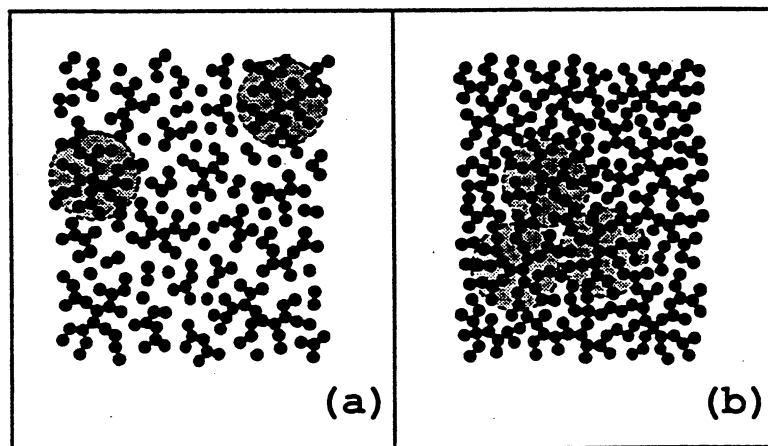


Abbildung 6.9: Schematische Darstellung der Rußanordnung in einem Elastomer: (a) $p < p^*$ und (b) $p > p^*$; jeder Punkt repräsentiert ein Aggregat, jeder grauunterlegte Kreis ein Agglomerat (in (b) nur drei beispielhaft eingezeichnet) [95]

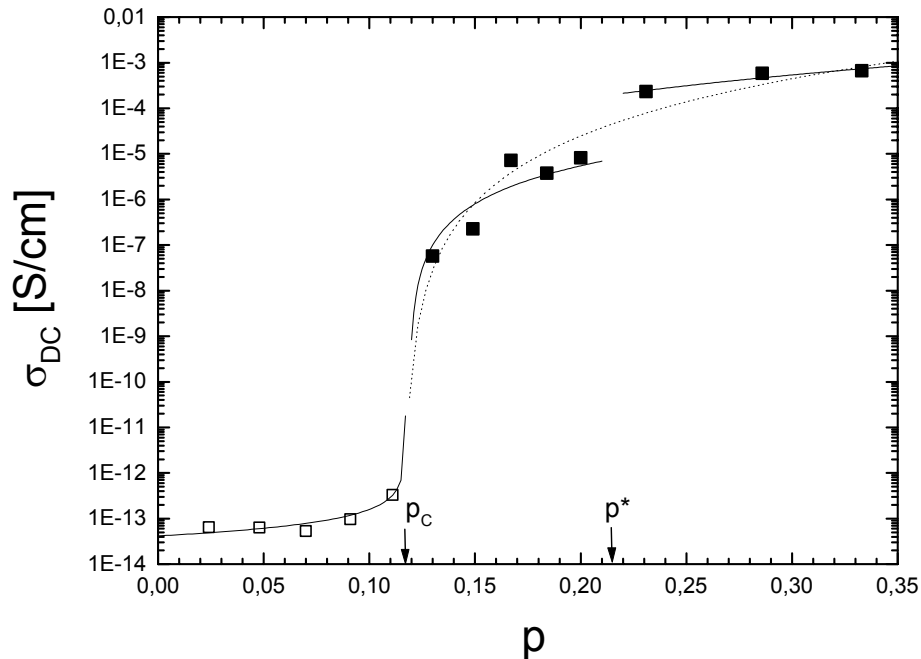


Abbildung 6.10: Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} über dem Volumenbruch p des Rußanteils für die Probenreihe 1 (N339 in Naturkautschuk) bei $T = 25^\circ\text{C}$ (weiß: $p < p_c$, schwarz: $p > p_c$); gepunktete Linie: Perkolationsmodell, durchgezogene Linie: Perkolationsmodell mit CCA-Ergänzung

Abbildung 6.10 zeigt den Verlauf des um die „Cluster by Cluster Aggregation“ erweiterten Perkolationsmodells. Das Verhalten für $p < p_c$ bleibt unverändert. Das in Gleichung (6.2) angegebene Verhalten für Konzentrationen $p > p_c$ gilt nun aber nur für den Bereich der unterhalb der Konzentration p^* , der bei einer Konzentration $p^* = 0,215 \pm 0,005$ angenommen wurde. Ein ähnliches Verhalten wurde bei Untersuchungen rußgefüllter zweikomponentiger Polymerblends gefunden [96], dort aber nicht weiter interpretiert.

Um die „Cluster by Cluster Aggregation“ quantitativ zu beschreiben, liegen zu wenig Messdaten (Proben) im Füllstoffbereich $p > 0,15$ vor. Bei Annahme eines zusätzlichen Übergangs bei p^* reichen auch im Bereich $p_c < p < p^*$ die Messdaten (Proben) nicht aus, um die Exponenten μ und μ^* zu bestimmen. In Abbildung 6.10 wurde deshalb der Wert des Exponenten μ für $p_c < p < p^*$ zu $\mu = 2,0$ festgesetzt, was nun dem von der Perkolations-theorie vorhergesagten Verhalten entspricht. Der Vorfaktor hat in diesem Fall den Wert σ_0 , $p > p_c = (8,4 \pm 0,5) 10^{-4} \text{ S/cm}$. Die Leitfähigkeit oberhalb der Konzentration p^* steigt für die

vorliegenden Daten mit einem Exponenten $\mu^* = 3 \pm 1$ an. Der Wert liegt damit höher als der in [87] ermittelte.

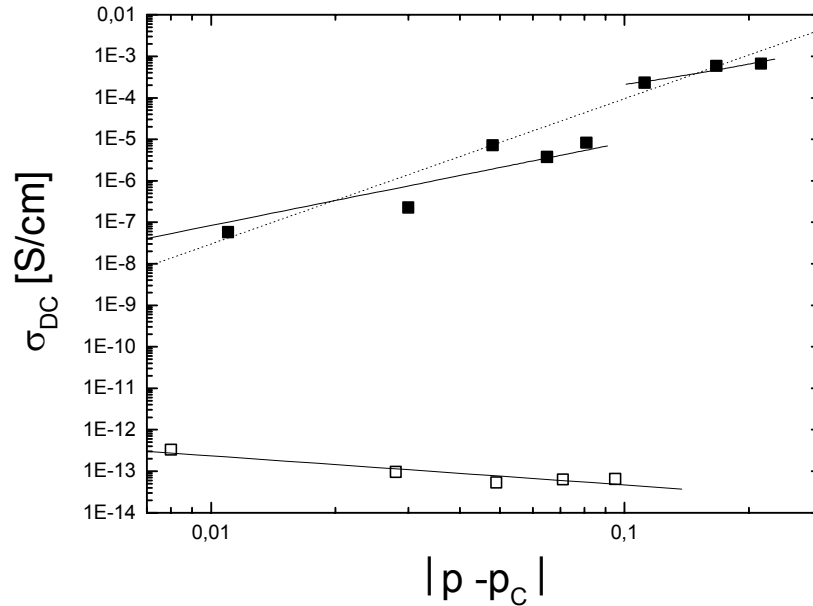


Abbildung 6.11: Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} über dem Abstand zur kritischen Konzentration p_C für die Probenserie 1 (N339 in Naturkautschuk) bei $T = 25^\circ C$ (weiß: $p < p_C$, schwarz: $p > p_C$); gepunktete Linie: Perkolationsmodell, durchgezogene Linie: Perkolationsmodell mit CCA-Ergänzung

In Abbildung 6.11 sind noch einmal die Messdaten und die zwei vorgestellten Modelle in doppeltlogarithmische Darstellung zum Vergleich gezeigt. Hier erfolgte die Auftragung über dem Abstand der Konzentration zum Perkolationsübergang. Der Vorteil der doppeltlogarithmische Auftragung ist, dass die Potenzgesetze der Perkolations-theorie Geraden entsprechen.

6.1.4 Frequenzverhalten der Leitfähigkeit σ' in Abhängigkeit vom Füllgrad

Für eine bessere Übersicht werden die $\sigma'(f)$ -Daten aus Abbildung 6.3 in Abbildung 6.12 noch einmal gezeigt, da hier nun die Diskussion dieser Messungen folgt. Zusätzlich sind am Beispiel der Kurve für 30 phr die Kurvenparameter gezeigt, die den Verlauf der Kurve charakterisieren. Dabei gilt $\sigma'(f) = \sigma_{DC} = \text{const.}$ für $f < f_S$, $\sigma'(f) \propto f^{n_{LF}}$ für $f_S < f < f'$ und $\sigma'(f) \propto f^{n_{HF}}$ für $f > f'$.

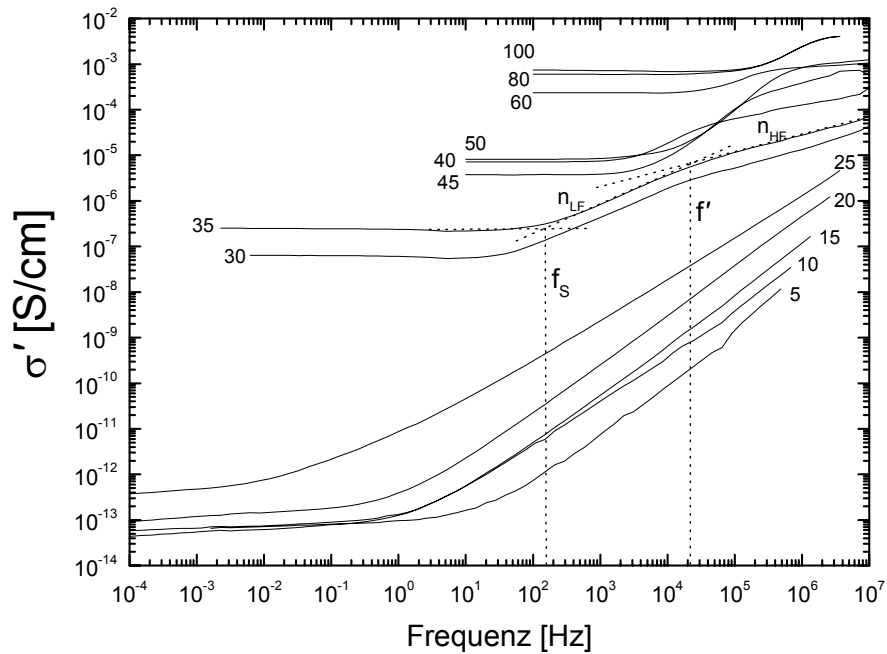


Abbildung 6.12: Verlauf des Realteils σ' der komplexen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Frequenz und vom Füllgrad für die Probenserie 1 (N339 in Naturkautschuk) bei $T = 25^\circ\text{C}$, die Zahlen geben den Füllgrad des Rußes in phr an.

Wie im folgenden erläutert wird, ist bei den Proben mit einem Rußgehalt $p < p_C = 27$ phr dem niederfrequenten Gleichstromplateau ein Relaxationsbeitrag durch die Wechselwirkung des anregenden elektrischen Feldes mit Raumladungen überlagert. Für eine genaue Bestimmung von f_s aus den Messdaten wurde deshalb dieser Beitrag (Parameter der angepassten Havriliak-Negami-Funktion aus der Anpassung in $\varepsilon^*(f)$) abgezogen, wie es in Abbildung 6.13 exemplarisch gezeigt ist. Der Fehler in der Bestimmung der Exponenten n_{LF} ist aufgrund der Anpassung in einem Frequenzbereich, in dem der Relaxationsbeitrag nur noch sehr gering ist ($f > 1000 f_s$), vernachlässigbar.

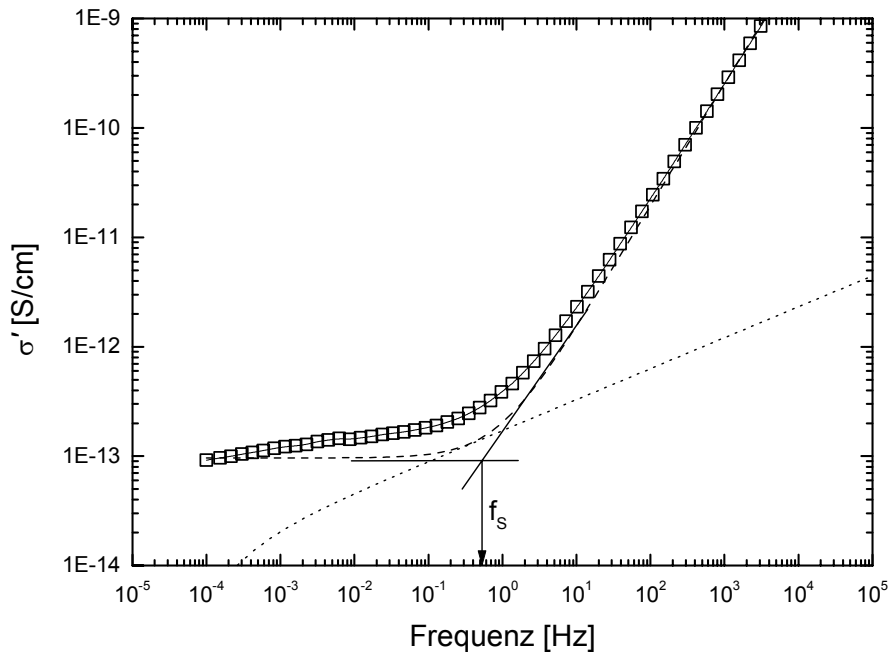


Abbildung 6.13: Verlauf des Realteils σ' in Abhängigkeit von der Frequenz für die Probe mit 20 phr Ruß ($T = 25^\circ\text{C}$); Vierecke: Messdaten, gepunktete Linie: Relaxation, gestrichelte Linie: Messdaten ohne Relaxation

Schon aus den Verläufen der Kurven im Realteil der Wechselstromleitfähigkeit σ' über der Frequenz (Abbildung 6.12) wird klar, dass die Frequenzverläufe in Gruppen mit Rußgehalten $p < p_C$ und $p > p_C$ zusammengefasst werden können. Die $\sigma'(f)$ -Kurven in Abbildung 6.12 zeigen, dass bei Konzentrationen $p < p_C$ die Kurven in zwei Frequenzbereiche zerlegt werden können: einer niederfrequenten Gleichstromleitfähigkeit $\sigma'(f) = \sigma_{DC} = \text{const.}$ ($f < f_s$) und einer mit der Frequenz anwachsenden Wechselstromleitfähigkeit $\sigma'(f) \propto f^{n_{LF}}$ ($f > f_s$), deren Exponent n_{LF} sich im untersuchten Frequenzbereich konstant bleibt.

Für Proben mit Rußkonzentrationen $p > p_C$ existiert noch eine zweite Frequenz f' , bei der sich in der doppelt-logarithmischen Darstellung die Steigung n_{LF} zu n_{HF} ändert. Die ermittelten Werte sind in Abbildung 6.18 dargestellt. Für Proben mit sehr hohen Rußkonzentrationen scheint sich bei hohen Frequenzen ein zweiter Plateaubereich Gleichstromleitfähigkeit $\sigma'(f) \approx \text{const.}$ ($f > f'$) anzuschließen.

Die Werte für f_s sind in Abbildung 6.14 aufgetragen. Die eingezeichneten Geraden haben eine Steigung von $\mu + s = 2,7$, d.h. die Messwerte folgen sehr gut dem in Gleichung (3.33)

vom RC-Modell (Kapitel 3.3.1) vorhergesagten Verlauf für die kritische Frequenz f_s . Die Parameter der Anpassung sind in Tabelle 6.2 dargestellt. Deshalb sollen die Kurvenverläufe anhand eines Perkulationsmodell diskutiert werden.

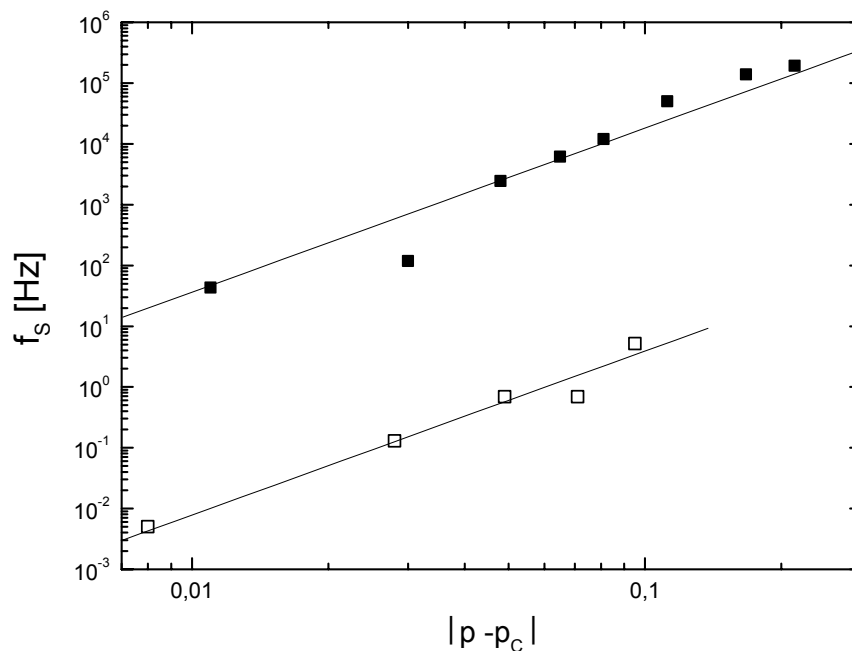


Abbildung 6.14: Verlauf der kritischen Frequenz f_s über dem Abstand zur kritischen Konzentration p_c für die Probenserie 1 (N339 in Naturkautschuk) bei $T = 25^\circ \text{C}$ (weiß: $p < p_c$, schwarz: $p > p_c$); durchgezogene Linie: RC-Perkulationsmodell

$f_{0, p < p_c} [\text{Hz}]$	$\mu + s$	$f_{0, p > p_c} [\text{Hz}]$	$\mu + s$
$(2,1 \pm 0,6) 10^3$	2,7 (fest)	$(9,1 \pm 0,2) 10^6$	2,7 (fest)

Tabelle 6.2: Parameter für die in Abbildung 6.14 abgebildete Funktion (3.33)

Für eine Untersuchung des Frequenzverhaltens ist es vielfach sinnvoll, die Messkurven in einer reduzierten Darstellung miteinander zu vergleichen [97]. Typischerweise werden die Kurven durch „Übereinanderschieben“ in der doppeltlogarithmischen Darstellung skaliert. Dafür müssen entsprechende Skalierungsgrößen (z.B. Verschiebefaktoren oder charakteristische Größen) herangezogen werden: z.B. eine charakteristische Leitfähigkeit σ_c für die y-Achse und eine charakteristische Frequenz f_c für die x-Achse (Skalierung $\sigma \rightarrow \sigma/\sigma_c$,

$f \rightarrow f/f_C$). Für die charakteristische Leitfähigkeit σ_C bietet sich die zuvor bestimmte und in Kapitel 6.1.3 diskutierte Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} an. Für die Frequenz f_C wurde die kritische Frequenz f_S gewählt.

Abbildung 6.15 zeigt den normierten Verlauf von $\sigma'(f)$ für die Proben mit $p < p_C$. Mit Ausnahme der Probe mit einem Rußgehalt $p = 0,111$ zeigen die vier Proben in der reduzierten Darstellung einen nahezu identischen Verlauf. Im Bereich niedriger Frequenzen $f < f_S$ haben die Ladungsträger ausreichend Zeit während einer Schwingungsperiode des elektrischen Feldes die Polymermatrix und die isoliert liegenden fraktalen Rußstrukturen vollständig zu durchqueren. Dies würde der klassischen Ionen- oder ohmschen Leitfähigkeit ($\sigma'(f) = \sigma_{DC} = \text{const.}$) entsprechen. Durch die Zweiphasenstruktur (Matrix und Ruß) werden sich aber auch Ladungsträger dem elektrischen Feld entsprechend an den Grenzflächen der Phasen sammeln. Es kommt zur Ausbildung von Raumladungen, die als Dipole mit dem anregenden elektrischen Feld wechselwirkt. So entsteht eine Relaxation, die zu einem schwachen Anstieg in der Leitfähigkeit führt.

Bei großen Frequenzen $f > f_S$ ist es den Ladungsträgern nicht mehr möglich, die kompletten Strukturen zu durchwandern. Es dominiert die Leitfähigkeit in den Rußclustern. Der Ladungstransport in den Perkulationsstrukturen der Cluster wird durch die vielfältigen Verzweigungen bestimmt. Mit steigender Frequenz wird die Laufzeit der Ladungsträger verringert und die Anzahl der Wegmöglichkeiten eingeschränkt. In der Auftragung macht sich dieser Sachverhalt mit einer Geraden mit dem Exponenten von etwa 1 bemerkbar. Dieser Bereich wird auch „constant loss region“ genannt, da dieses Verhalten einem konstanten Verlauf im Verlustanteil, d.h. dem imaginären Teil der dielektrischen Funktion, entspricht. Bei der Probe mit einem Rußgehalt $p = 0,111$ nahe bei p_C ist der Exponent deutlich geringer, da bereits große Rußcluster existieren, die bei der kritischen Konzentration p_C ein durchgehendes Netzwerk bilden.

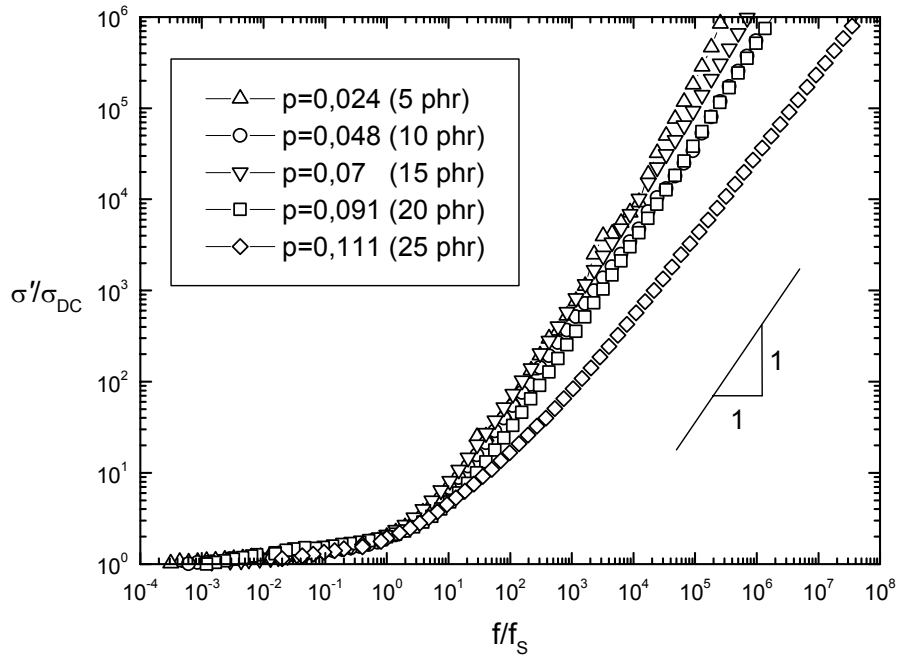


Abbildung 6.15: Auf σ_{DC} und f_s normierter Verlauf des Realteils σ' der komplexen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Frequenz und vom Füllgrad für Proben mit $p < p_C$ bei $T = 25^\circ\text{C}$ für die Probenreihe 1 (N339 in Naturkautschuk)

Bei den Proben mit Rußkonzentrationen $p > p_C$ (Abbildung 6.16 und Abbildung 6.17) hat sich ein durchgehender Leitungspfad gebildet. Das Plateau $\sigma'(f) = \sigma_{DC} = \text{const.}$ für $f < f_s$ tritt deutlich zutage. Immer mehr Ladungsträger können die gesamte Probe auf dem durchgehenden fraktalen Netzwerk durchwandern.

Im Bereich der großen Frequenzen $f > f_s$ (Abbildung 6.16) weicht das Verhalten der Proben mit $p > p_C$ von dem Verhalten der Proben mit $p < p_C$ ab. Bei der Frequenz f' kommt es zu einer Änderung im Anstieg. Es gilt $\sigma'(f) \propto f^{n_{HF}}$ ($f > f$), wobei $n_{HF} < n_{LF}$ ist.

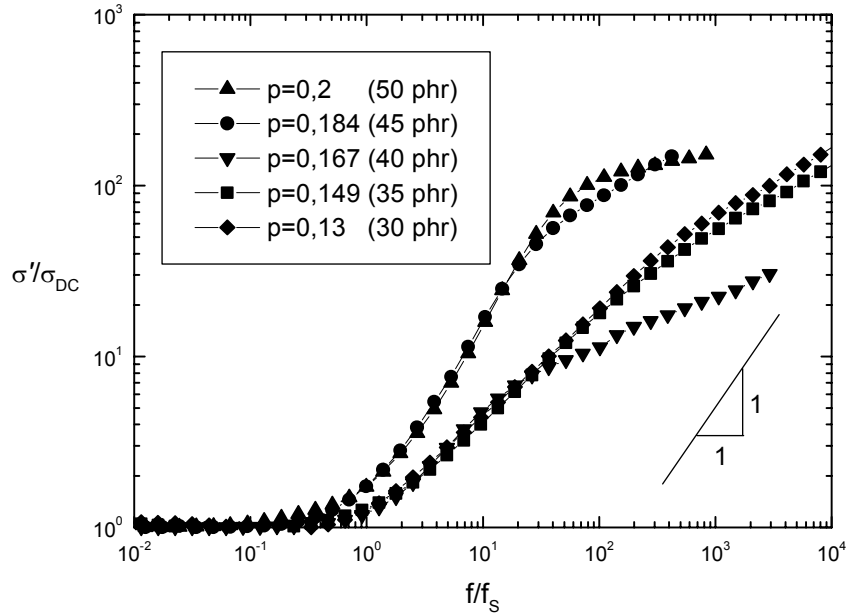


Abbildung 6.16: Auf σ_{DC} und f_s normierter Verlauf des Realteils σ' der komplexen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Frequenz und vom Füllgrad für Proben mit Rußkonzentrationen $p_C < p < p^*$ bei $T = 25^\circ\text{C}$

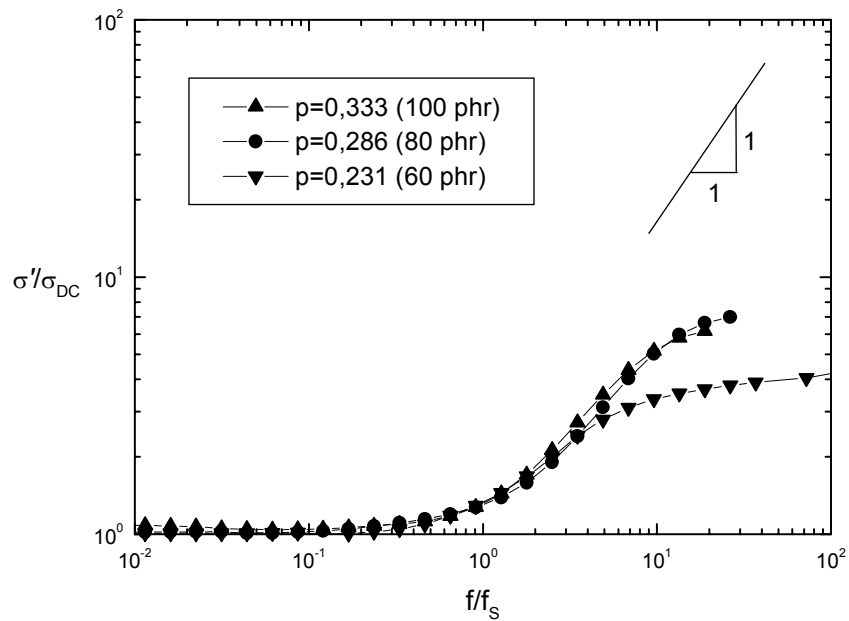


Abbildung 6.17: Auf σ_{DC} und f_s normierter Verlauf des Realteils σ' der komplexen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Frequenz und vom Füllgrad für Proben mit Rußkonzentrationen $p > p^*$ bei $T = 25^\circ\text{C}$

Für die Proben $p_C < p < p^*$ (Abbildung 6.16) wird der Exponent n_{LF} zunächst wieder größer und nimmt bei einem Rußgehalt $p > p^*$ sprunghaft geringere Werte an (Abbildung 6.17).

Der Exponent n_{HF} wird mit steigender Rußkonzentration p kleiner, bis er für die hohen Füllgrade gegen Null geht (Abbildung 6.16 und Abbildung 6.17). Leider ist das experimentell zugängliche Frequenzfenster im oberen Frequenzbereich zu klein, um dies genauer beobachten zu können.

Das komplexe Verhalten der Exponenten n_{LF} und n_{HF} ist in Abbildung 6.18 unten wiedergegeben und soll im folgenden anhand des im Rahmen des Diffusionsmodells vorgestellten Linien-Knoten-Blasen-Bildes erklärt (Kapitel 3.3.3.1) werden, auch allgemein auf Perkolationsstrukturen angewandt werden kann und in Abbildung 6.19 schematisch für verschiedene Konzentrationen dargestellt ist.

In Abbildung 6.18 unten sind deutlich drei Bereiche unterschieden. Im Bereich $p < p_C$ (weiße Vierecke) nimmt der Exponent n_{LF} mit steigender Konzentration ab. Die Rußaggregate beginnen Leitungspfade zu bilden, und die Komplexität der Struktur nimmt zu. Damit sinkt die Frequenz f_S , da die Zeit zum Durchlaufen der Struktur größer wird. Die Leitungspfade sind in Abbildung 6.19 (a) durch schwarze Linien dargestellt. Letztendlich schließen sie die Pfade bei der kritischen Konzentration p_C zum ersten durchgehenden Leitungspfad zusammen (Abbildung 6.19 (b)) und die Frequenz f_S geht gegen Null. Der extrapolierte Wert für n_{LF} liegt für $p = p_C$ bei einem Wert zwischen 0,6 und 0,7. Der Exponent ist damit größer als es von der Diffusionstheorie vorhergesagt wird ($n_{Diffusion} = 0,5$). In Simulationen [62] wurden unter Berücksichtigung von Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträger für $n_{Diffusion}$ Werte ist zu 0,7 gefunden. Der theoretische Exponent für $p = p_C$ des RC-Modells ist $n_{RC} = 0,74$. Aus den Steigungen kann so keine eindeutige Zuordnung zu einem Modell gefunden werden.

Steigt die Konzentration weiter, so bilden sich Blasen, in denen es für Ladungsträger mehrere Wegmöglichkeiten gibt (Abbildung 6.19 (c), grau unterlegt). Diese sind aber immer noch durch einzelne Pfade miteinander verbunden. Dies erklärt die Existenz einer zweiten charakteristischen Frequenz f' bzw. Zeit $1/f'$. Für $f < f_S$ ist die Frequenz klein genug, und die Ladungsträger haben ausreichend Zeit, die gesamte Struktur zu durchwandern. Mit der steigenden Konzentration nehmen auch die Wegmöglichkeiten zu und die Länge des durchgehenden Pfades ab. Damit sinkt auch die benötigte Zeit zum Durchwandern der Struktur, d.h. die Frequenz f_S steigt an.

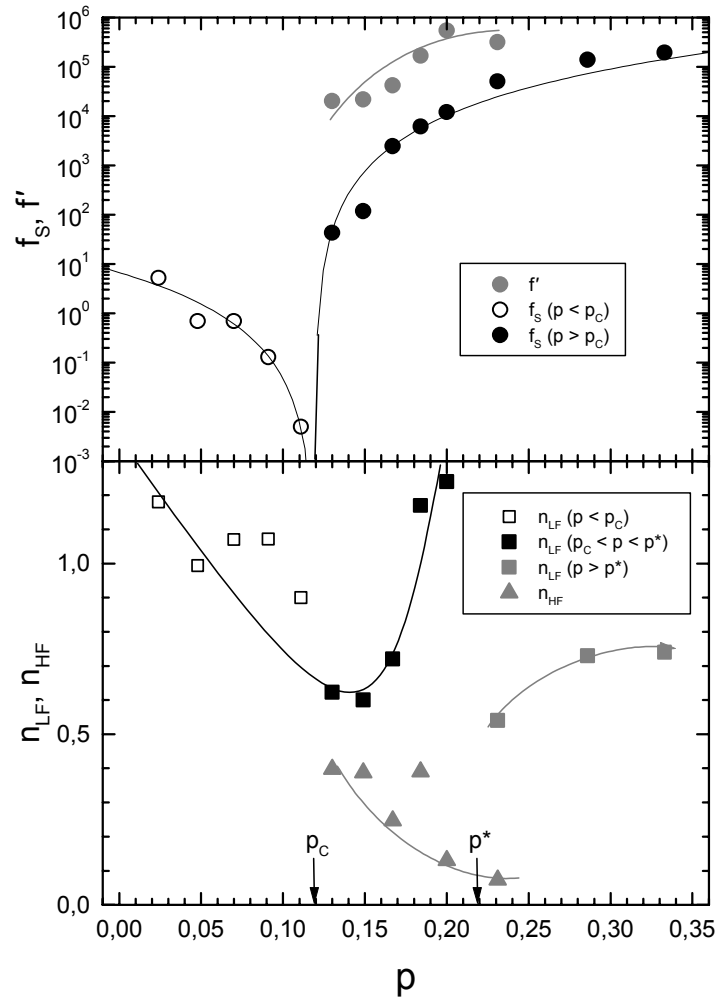


Abbildung 6.18: Aus Abbildung 6.12 bestimmte Exponenten n_{LF} , n_{HF} und Frequenzen f_S , f' in Abhängigkeit vom Füllgrad p ; die Linien dienen zur Verdeutlichung der Verläufe.

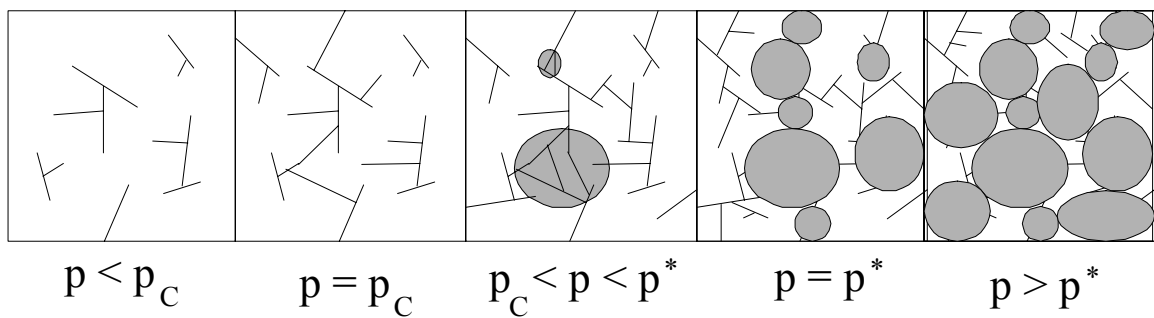


Abbildung 6.19: Aggregat- (schwarz) und Blasenstrukturen (grau) für (a) $p < p_C$, (b) $p = p_C$, (c) $p_C < p < p^*$, (d) $p = p^*$, (e) $p > p^*$

Für Frequenzen $f_s < f < f'$ ist dies nicht mehr möglich, aber die Ladungsträger wandern immer noch auf der gesamten aus verbundenen Blasen bestehenden Struktur. Wird die Frequenz noch größer ($f > f'$), so haben sie nicht mehr genug Zeit, eine Blase zu verlassen, sondern wandern auf deren interner Struktur. Der Verlauf beider Frequenzen ist in Abbildung 6.18 oben abgebildet.

Da durch die zunehmende Konzentration die Zahl und die Größe der Blasen anwachsen, verringern sich die Wegmöglichkeiten aus einzelnen Leitungspfaden zwischen ihnen und die Gesamtstruktur verliert an Komplexität. Deshalb nehmen die Werte von n_{LF} im Bereich $p_C < p < p^*$ wieder zu (Abbildung 6.18, schwarze Vierecke). Der Exponent n_{HF} (Abbildung 6.18, graue Dreiecke) hängt von der inneren Struktur der Blasen ab. Diese werden immer mehr mit Ruß ausgefüllt, bis sie sich im inneren praktisch wie ein ohmscher Widerstand verhalten und n_{HF} gegen Null geht ($\sigma(f) \approx \text{const}$ für $f > f'$). In diesem Fall kann man $f' \approx f_\infty$ setzen (siehe Kapitel 3.3.4).

Bei einer Konzentrationen $p = p^*$ berühren sich die Blasen so, dass sie ein durchgehendes Netzwerk bilden (Abbildung 6.19 (d)). Damit gibt es eine neue Perkulationsstruktur, nämlich ein Perkulationsnetzwerk der Blasen. Die damit verknüpften Exponenten n_{LF} im Bereich $p > p^*$ sind in Abbildung 6.18 durch graue Vierecke wiedergegeben. Sie scheinen im untersuchten Konzentrationsbereich in eine Sättigung zu laufen. Die Blasen können sich nicht so anordnen, dass sie den gesamten Raum ausfüllen, d.h. es existieren auch bei hohen Füllgraden noch eine Perkulationsstruktur.

Die Beschreibung mit Hilfe des Linien-Knoten-Blasen-Bildes zeigt starke Parallelen zur dem in Abschnitt 6.1.3 dargestellten „Cluster by Cluster Aggregation“. Es gibt aber zwei Unterschiede. Der erste Unterschied liegt in der Definition der Überstruktur. Im Modell „Cluster by Cluster Aggregation“ gibt es eine feste Überstruktur, die Agglomerate. Im Linien-Knoten-Blasen-Bild definieren sich die überstrukturellen Blasen durch Bereiche mehrerer Wegmöglichkeiten. Der zweite Unterschied liegt in der Definition von p^* . Bei der „Cluster by Cluster Aggregation“ ist p^* die Konzentration, bei der die Probe vollständig von Agglomeraten ausgefüllt ist. Im Linien-Knoten-Blasen-Bild ist p^* die Konzentration, bei der sich der erste durchgehende Leitungspfad aus Clustern aufbaut.

6.1.5 Beschreibung des Frequenzverhaltens durch ein RC-Ersatzschaltbild

In den Abschnitten 6.1.3 und 6.1.4 wurden Diffusionsprozesse von Ladungsträgern auf den von Aggregaten gebildeten Perkolationsstrukturen betrachtet. Nun soll die Beschreibung durch eine RC-Ersatzschaltbild erfolgen, wie es in Kapitel 3.3.2, Abbildung 3.8, gezeigt wurde. Ein RC-Element führt dabei zu einer Relaxation, die sich deutlicher in der dielektrischen Funktion zeigt, weshalb nun in die Betrachtung $\varepsilon^*(f)$ (Abbildung 6.1 und Abbildung 6.2) gewechselt wird.

Ouyang [98] baute ein Modell für die Frequenzabhängigkeit dielektrischer Größen auf. Er sieht die Rußpartikel dabei als ideal leitend ($R_p \rightarrow 0$) an und betrachtet den Widerstand zwischen zwei Rußaggregaten R_K (Abbildung 3.8) nicht als Ohmschen Widerstand, sondern leitet ihn aus dem Tunnelstrom her, der zwischen den beiden leitenden Aggregaten fließt.

Er vereinfacht dabei die Kontaktregion zweier Partikel auf die eines Plattenkondensator mit der Fläche A und dem Abstand ΔS (Abbildung 3.8). Ist die Dielektrizitätszahl des dazwischenliegenden isolierenden Materials ε , so berechnet sich mit der elektrischen Feldkonstante ε_0 die Kapazität C_K zu

$$C_K = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{A}{\Delta S}. \quad (6.4)$$

Aus den Gleichungen für den Tunnelstrom durch einen beliebig geformten dünnen isolierenden Film, der eine Potentialbarriere mit einer durchschnittlichen Höhe \bar{V} verursacht [99], leitet Ouyang die Beziehung für den Widerstand

$$R_K = \frac{16\pi^2 \hbar}{3e^2} \cdot \frac{\Delta S}{k_0 A} \cdot \exp(k_0 \cdot \Delta S) \quad (6.5)$$

her (e : Elektronenladung, \hbar : Planck'sche Konstante geteilt durch 2π), bei dem die Potentialbarriere \bar{V} durch den Parameter

$$k_0 = \frac{2\sqrt{2m_e}}{\hbar} \cdot \sqrt{\bar{V}} \quad (6.6)$$

eingeht (m_e : Elektronenruhemasse). Damit folgt für die charakteristische Frequenz ω_K des entsprechenden RC-Gliedes:

$$\omega_K = \frac{1}{R_K C_K} = \frac{3e^2}{16\pi^2 \hbar \varepsilon_0} \cdot \frac{k_0}{\varepsilon} \cdot \exp(-k_0 \Delta S), \quad (6.7)$$

d.h. der exponentiellen Zusammenhang liefert für einen kleineren Abstand der Rußaggregate ΔS eine größere charakteristischen Frequenz ω_K .

Ouyang postuliert zwei verschiedene Arten der Lücken, die sich in ihrem durchschnittlichen Abständen ΔS_{LF} und ΔS_{HF} voneinander unterscheiden (Abbildung 6.20). Zum einen gibt es die kleinen Lücken ΔS_{HF} direkt zwischen den einzelnen Rußaggregaten, zum anderen gibt es die größeren Lücken ΔS_{LF} , die aufgrund der von den Aggregaten gebildeten Strukturen vorhanden sind. Das daraus folgende Ersatzschaltbild Ouyang's besteht also aus zwei seriell geschalteten RC-Elementen, deren Widerstände und Kondensatoren sich in Abhängigkeit von den ΔS unterscheiden, und so unterschiedliche charakteristische Frequenzen besitzen.

Ein breiteres Frequenzspektrum um die charakteristische Frequenz als das eines normalen RC-Gliedes wird mit einer Gauss'schen Verteilung um die Abstände ΔS_{LF} und ΔS_{HF} erklärt.

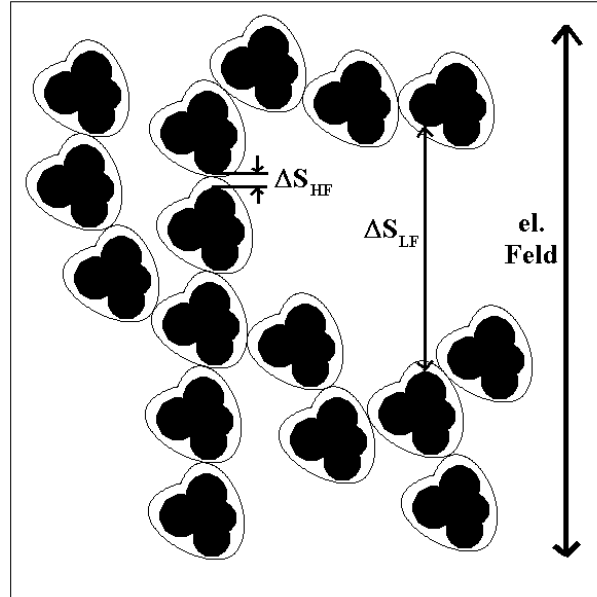


Abbildung 6.20: Schematische Darstellung der Lücken zwischen Aggregaten

Die charakteristische Frequenz eines RC-Elements lässt sich allgemein aus der Lage eines Relaxationsmaximums (Relaxationsfrequenz) aus den $\varepsilon''(f)$ -Daten (Abbildung 6.2) bestimmen. Bei den vorliegenden Messungen sind die Relaxationsmaxima von dem Gleichstromleitfähigkeitsanteil verdeckt (siehe Abbildung 6.6). Deshalb wurden die

Relaxationsfrequenzen $\omega_{LF} = 2\pi f_{LF}$ und $\omega_{HF} = 2\pi f_{HF}$ aus den $\varepsilon'(f)$ -Daten (Abbildung 6.1) bestimmt, wie es in Abbildung 6.5 beispielhaft gezeigt ist.

Abbildung 6.21 zeigt die Frequenzen ω_{LF} und ω_{HF} . Dabei wurde für $p < p_C$ eine Relaxation (mit der Relaxationsfrequenz ω_{LF}) und für $p > p_C$ zwei Relaxationen gefunden (mit den Relaxationsfrequenzen ω_{LF} und ω_{HF}). Da ein kleinerer Abstand eine größere Frequenz verursacht, kann die hochfrequente Relaxation dem Abstand ΔS_{HF} zwischen direkt miteinander verbundenen Aggregaten zugeordnet werden und die niederfrequente Relaxation dem sicherlich größeren Abstand ΔS_{LF} .

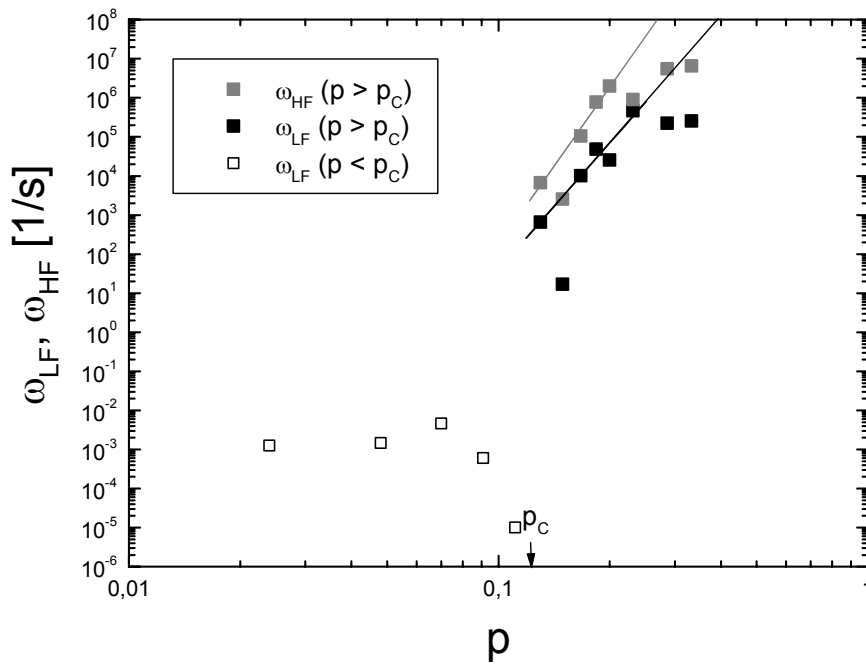


Abbildung 6.21: Verlauf der Relaxationsfrequenzen ω_{LF} und ω_{HF} über die Konzentration p für die Probenserie 1 (N339 in Naturkautschuk) bei $T = 25^\circ \text{C}$; die durchgezogenen Linien entsprechen angepassten Potenzfunktionen $\omega = \omega_{RC} \cdot p^{n'}$ mit den in Tabelle 6.3 aufgeführten Parametern.

Für den Bereich $p < p_C$ gibt es nur eine Relaxation mit der Frequenz ω_{LF} mit steigender Konzentration p (Abbildung 6.21). Daraus folgt, dass es nur einen dominierenden Abstand ΔS_{LF} gibt. Dies ist verständlich, da der allgemeine Abstand ΔS_{HF} zwischen den Aggregaten zu groß ist, als dass ein Tunnelstrom fließen könnte; es muss sich also bei diesem Abstand um den Abstand ΔS_{LF} zwischen direkt benachbarten Rußpartikeln handeln. Da die Frequenz ω_{LF}

mit steigendem Füllgrad p abnimmt, würde sich ΔS_{LF} dann mit steigendem Füllgrad vergrößern. Dieser klare Widerspruch zeigt, dass die Theorie Ouyang's nicht für Konzentrationen unterhalb der Perkulationsgrenze geeignet ist, sondern nur für Bereiche, in denen es ein durchgehendes Netzwerk gibt. Auf die Relaxation bei $p < p_C$ soll im nächsten Abschnitt im Zusammenhang mit deren Relaxationsstärke eingegangen werden.

Im Bereich $p > p_C$ wachsen sowohl ω_{LF} als auch ω_{HF} mit steigendem Rußgehalt an (Abbildung 6.21), da die Abstände zwischen den Aggregaten sowohl für benachbarte als auch allgemein kleiner werden und damit Gleichung (6.7) die zugehörigen Frequenzen größer. Das gleiche gilt für die Abstände zwischen den Aggregaten und die zugehörigen Frequenzen (schwarze Symbole).

Um die Abstände ΔS_{LF} und ΔS_{HF} für den Bereich $p > p_C$ zu errechnen, muss zunächst der jeweilige Parameter k_0 in Gleichung (6.7) ermittelt werden. Dazu wird die Annahme gemacht, dass die Frequenz bei kleinstmöglichem Abstand derjenigen bei größtmöglichem Füllgrad entspricht, also $\omega(\Delta S \rightarrow 0) \stackrel{!}{=} \omega(p \rightarrow 1)$. Letztere lässt sich durch die Extrapolation von in der doppelt-logarithmischen Darstellung angepasster Potenzfunktionen finden, deren Parameter in Tabelle 6.3 aufgetragen sind. Dabei wurden die Punkte der drei höchsten Konzentrationen nicht bei der Anpassung berücksichtigt, da sie deutlich von der Gerade abweichen. Wie in 6.1.4 beschrieben, lässt sich dies auf eine neue Kontaktart (Blasen anstelle von Aggregate) zurückführen, die in dieser Theorie nicht berücksichtigt ist.

Bereich	$p > p_C$, LF	$p > p_C$, HF
$\omega_{\text{RC}}(p \rightarrow 1) [1/\text{s}]$	$(2,5 \pm 0,3) 10^{12}$	$(4,0 \pm 0,2) 10^{15}$
n'	11 ± 2	13 ± 2

Tabelle 6.3: Parameter der in Abbildung 6.21 eingezeichneten Geraden

Daraus folgen aus Gleichung (6.7) mit $\Delta S = 0$ und $\varepsilon = 4,5 \pm 0,5$ für den Parameter k_0 die Werte $k_{0,\text{LF}} = (2,2 \pm 0,5) 10^7 \text{ m}^{-1}$ im niederfrequenten Bereich und $k_{0,\text{HF}} = (3,4 \pm 0,6) 10^{10} \text{ m}^{-1}$ im hochfrequenten Bereich. Die Existenz zweier verschiedener Werte für k_0 kann damit erklärt werden, dass die Lücken zwischen den beiden Abständen auf verschiedene Weise ausgefüllt sind: Die Abstände zwischen den direkt benachbarten Aggregaten sind mit bound rubber ausgefüllt, während der Raum allgemein zwischen den Aggregaten zum größeren Teil von unverändertem Kautschuk eingenommen wird. Die mit diesen Parametern ermittelten Abstände ΔS über dem Füllgrad p sind in Abbildung 6.22 aufgetragen.

Beide Abstände ΔS_{HF} und ΔS_{LF} fallen mit dem Füllgrad p ab, um bei höheren Konzentrationen in eine Sättigung zu laufen. Diese qualitative Abhängigkeit der Daten ist sinnvoll, da sie auf eine dichtestmögliche Packung mit endlichen ΔS_{HF} und ΔS_{LF} bei hohen Füllgraden ($p \rightarrow 1$) hindeutet. Somit ist die Annahme $\omega(\Delta S \rightarrow 0) = \omega(p \rightarrow 1)$ nicht richtig und die Ergebnisse können nur als Näherungen angesehen werden.

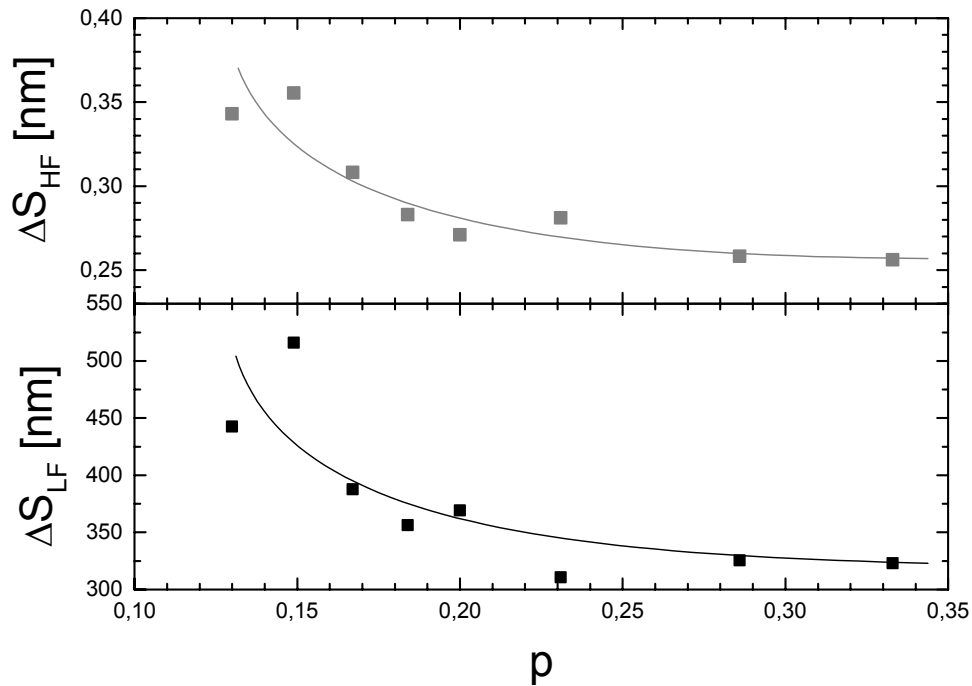


Abbildung 6.22: Verlauf der ermittelten Längen ΔS über der Konzentration p für die Probenserie 1 (N339 in Naturkautschuk) bei $T = 25^\circ \text{C}$ (schwarz: niederfrequente Relaxation, grau: hochfrequente Relaxation); die durchgezogenen Linien dienen der Verdeutlichung

Dennoch liegt die Absolutwerte der Abstände ΔS_{HF} , die der Dicke des bound rubber zwischen den Aggregaten entsprechen, nur um eine Größenordnung niedriger als sie z.B. in [85] mit Hilfe der gepulsten NMR festgestellt worden sind. Ursache für die große Unsicherheit sind mögliche Fehler in den Voraussetzungen. So ist es nicht sicher, dass die Dielektrizitätszahl des im bound rubber gebundenen Kautschuks die des freien Kautschuks gleicht. Weiterhin kann die Annäherung des Kondensators mit einer Plattengeometrie zu einfach sein. Ein Aufbau aus zwei Kugeln anstelle der zwei Platten kann bis zu zwei Größenordnungen in der Kapazität ausmachen [100]. Allerdings muss dann auch der Strom

neu berechnet werden. Diese Rechnung ist nicht trivial, könnte dann aber eine exaktere Bestimmung der Dicke des bound rubber aus dielektrischen Messungen ermöglichen.

Die Abständen ΔS_{LF} sind für die Annahme eines Tunnelstroms zu groß. Deshalb ergeben diese Daten quantitativ keinen Sinn. Die Annahme eines ohmschen Widerstande $R_K = (1/\sigma) \Delta S_{LF}/A$ in diesem Bereich führt wegen $\omega_K = 1/(R_K C_K) = \sigma/\epsilon_0 \epsilon$ zu keiner Information über den Abstand. Deshalb soll in Kapitel 6.1.7 ein weitere Interpretation der niederfrequenten Relaxation aufbauend auf dem Maxwell'schen Schichtmodell dargestellt werden.

6.1.6 Verhalten der Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ in Abhängigkeit vom Füllgrad

Nachdem im letztern Abschnitt die Relaxationsfrequenzen untersucht wurde, soll in diesem Abschnitt die Relaxationsstärke $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ in Abhängigkeit von der Konzentration p dargestellt werden. Die Daten wurden dabei aus den $\epsilon'(f)$ -Daten durch eine Anpassung als Fitparameter gewonnen (Abbildung 6.1), wie es am Beispiel von Abbildung 6.5 gezeigt ist. Da $\epsilon_\infty \ll \epsilon_s$, kann man $\Delta\epsilon \approx \epsilon_s$ annehmen. Die Relaxationsstärken $\Delta\epsilon$ sollen hier anhand der bisher vorgestellten Modelle aus der Perkolationstheorie und dem Modell Ouyang's diskutiert werden. Im nächsten Abschnitt wird dann ein drittes Modell vorgestellt.

Abbildung 6.23 zeigt den Verlauf der ermittelten Relaxationsstärken $\Delta\epsilon_{LF}$ und $\Delta\epsilon_{HF}$. Im Bereich $p < p_C$ wurde nur eine Relaxation gefunden, deren Stärke $\Delta\epsilon_{LF}$ für $p < p_C$ stark mit dem Füllgrad p anwächst, um dann im Bereich $p > p_C$ in eine Sättigung zu laufen. Im Bereich $p > p_C$ wurde eine zweite Relaxation bei höheren Frequenzen gefunden, deren Stärke $\Delta\epsilon_{HF}$ fast über dem gesamten Bereich annähernd konstant verläuft.

Obwohl die Perkolationstheorie bisher in der Darstellung der komplexen Leitfähigkeit diskutiert wurde, liefert sie auch Beschreibungen über die Abhängigkeit der Relaxationsstärke vom Füllgrad p (siehe Kapitel 3.3.1.2 und 3.3.3.2). Unabhängig vom verwendeten Perkulationsmodell ergibt sich ein zu p_C symmetrischer Verlauf $\epsilon_s(p) \propto |p - p_C|^{-n}$, wobei der Exponent n für ein Perkulationsnetzwerk aus Widerständen und Kapazitäten (RC-Modell) den Wert 0,7 und für eines ausschließlich aus Widerständen (Diffusionsmodell) den Wert 1,33 besitzt.

Für $p < p_C$ lassen sich die Daten mit dem Exponent des Diffusionsmodell gut beschreiben (durchgezogene Linie in Abbildung 6.23). Dies lässt vermuten, dass infolge des großen Abstands der ungebundenen Aggregate zueinander Einflüsse evtl. vorhandener Kapazitäten keine Rolle spielen.

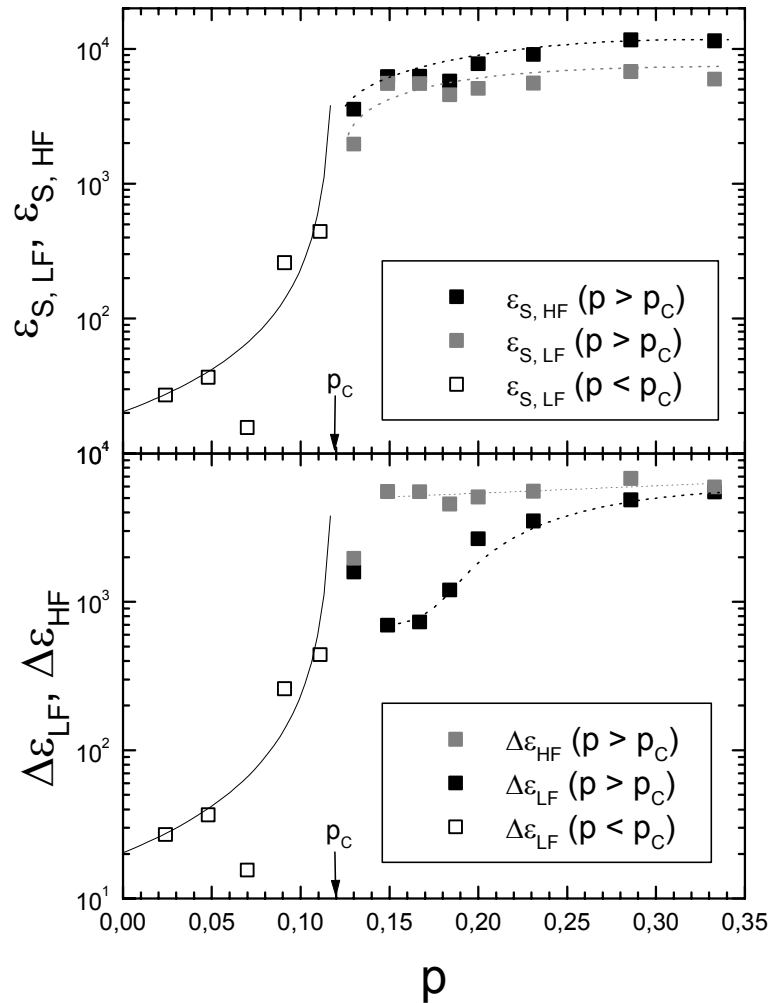


Abbildung 6.23: Verlauf der statischen Dielektrizitätszahl ϵ_s und der Relaxationsstärke $\Delta\epsilon$ über der Konzentration p für die Probenserie 1 (N339 in Naturkautschuk) bei $T = 25^\circ\text{C}$; die durchgezogenen Linien entspricht der Vorhersage durch das Diffusionsmodell, die gepunkteten Linien dienen zur Verdeutlichung.

Das Verhalten der beiden Relaxationsstärken $\Delta\epsilon_{LF}$ und $\Delta\epsilon_{HF}$ mit dem Füllgrad p im Bereich $p > p_C$ kann mit keinem Perkolationsmodell, die beide mit steigendem Rußgehalt eine Abnahme der Relaxationsstärke prognostizieren, beschrieben werden.

Dieses von den Modellen der Perkolationstheorie abweichende Verhalten liegt darin begründet, dass das System mit steigendem Füllgrad nicht den Zustand des reinen Rußes annimmt, wie es in der Theorie vorausgesetzt wird. In der Realität füllt sich das System zunehmend mit einer Vielzahl von Kleinkondensatoren, die aus durch eine isolierende Schicht (bound rubber) getrennten Rußaggregate bestehen. Diese sind im Netzwerk zusammengeschlossen und erzeugen so die hohe Dielektrizitätszahl ϵ_s und damit eine große Relaxationsstärke [97].

Nach Linien-Knoten-Blasen-Bild (Kapitel 3.3.1.2) kann man die zwei Relaxationsstärken zwei verschiedenen Netzwerken zuordnen. Die hochfrequente Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_{HF}$ gehört zu dem Netzwerk innerhalb der Blasen, die schon relativ dicht mit Rußpartikeln gefüllt sind und deren Füllgrad im Vergleich zur gesamten Probe nur noch schwach ansteigt. Die niederfrequente Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_{LF}$ gehört zum Netzwerk, das die gesamte Probe durchdringt. Mit zunehmendem Füllgrad schalten sich die Blasen zusammen und so erreicht die gesamte Probe schließlich eine fast ebenso hohe Kondensatordichte wie in den Blasen.

Wie in Kapitel 6.1.5 gezeigt wurde, gilt das Modell Ouyangs nur für $p > p_C$. Deshalb soll auch nur dieser Bereich diskutiert werden. In diesem Bild kann man die Steigung der Dielektrizitätszahl mit dem Füllgrad als eine Folge der Abstandsveränderung betrachten. Hier ist die hochfrequente Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_{HF}$ eine Folge des Kondensatornetzwerkes, das durch die dicht beieinander liegenden Rußaggregate gebildet wird, deren Abstand sich mit steigendem Füllgrad nur noch wenig verringert (Abbildung 6.22). Die niederfrequenten Relaxationsstärken $\Delta\epsilon_{LF}$ haben die Kapazitäten zur Ursache, die von den größeren Abständen ΔS_{LF} zwischen den Aggregaten gebildet werden. Mit zunehmenden Füllgrad p nimmt auch dieser Abstand ab. Nach dem Verlauf der Dielektrizitätszahlen ließe sich annehmen, dass sich dieser Abstand letztendlich dem Abstand zwischen benachbarten Rußaggregaten annähert. Dies steht allerdings im Widerspruch zu den Längenberechnungen aus dem Modell Ouyangs, nach denen über den gesamten Konzentrationsbereich ΔS_{LF} immer deutlich größer als ΔS_{HF} ist.

6.1.7 Analyse der Relaxationsstärke durch das Maxwell'sche Schichtmodell

Bei der Analyse der Messdaten bieten sich neben der Perkolationstheorie auch die „klassischen“ Modelle zur Beschreibung von Relaxationen in heterogenen Medien an, wie sie

in Kapitel 2.2 beschrieben sind. Es wurde in dieser Arbeit versucht, die Daten sowohl mit der Maxwell-Wagner-Sillars-Theorie für leitende ellipsoide Einschlüsse als auch mit dem Effective Medium Approach anzupassen. Diese Beschreibungen liefern jeweils nur einen Debye-artigen Relaxationsprozess für ein Gemisch aus zwei Materialien mit unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften. Aufgrund der Breite der gemessenen Daten für $\epsilon^*(f)$ muss also eine Verteilung mehrerer Prozesse angenommen werden. Durch Anpassung einer Havriliak-Negami-Funktion an die Messdaten wurden die mittleren Relaxationsfrequenzen und dazugehörigen Relaxationsstärken für die verschiedenen Konzentrationen ermittelt. Beiden Theorien liefern voneinander abhängige Beschreibungen dieser Größen. Es war aber nicht möglich, solche Parameter zu finden, die die ermittelten Größen zusammenhängend beschreiben.

Als einzige „klassische“ Theorie aus Kapitel 2.2 wurde das Maxwell'sche Schichtmodell schon zur Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften rußgefüllter Elastomere in einer speziellen Kondensatoranordnung eingesetzt. Lanzl et al. [101] benutzten einen modifizierten Messaufbau, bei dem zwischen den Kontaktelektroden und der leitenden Rußprobe isolierende Schichten bestimmter Dicken angebracht wurden, benutzten. Auch hier wurden über dem Perkolationübergang zwei Relaxationen beobachtet, bei denen jedoch eine Relaxation durch die Kondensatorgeometrie und nur die andere dem Perkulationsnetzwerk zugeordnet wurden.

Eine solche makroskopische Schichtstruktur aufgrund der Kondensatorgeometrie liegt bei den hier untersuchten Proben nicht vor. Folglich sind die beiden in dieser Arbeit gefundenen Prozesse (HF und LF) mit dem Material selbst verknüpft, wie es in Kapitel 6.1.5 beschrieben ist [98]. Dort konnte der HF-Prozess den Abständen zwischen benachbarten Aggregaten und der LF-Prozess den Abständen zwischen der Rußstruktur des durchgehenden Perkulationsnetzwerks zugeordnet werden. Wie in Kapitel 6.1.5 gezeigt wird, ist der HF-Prozess mit dem Tunnelstrom durch den bound rubber verknüpft. Für den LF-Prozess sind die ermittelten Abstände für einen Tunnelstrom viel zu groß. Deshalb soll nun dieser niederfrequente Prozess anhand eines Pseudo-Schichtmodells interpretiert werden.

Im folgenden soll gezeigt werden, wie unter bestimmten Annahmen ein Wert für die mittlere Dicke ΔS_{LF} ermittelt werden kann. Dazu soll an einer beliebigen Stelle innerhalb der Probe (Abbildung 6.20) eine Grenzfläche senkrecht zu dem angelegten elektrischen Feld gezogen werden (Abbildung 6.24, gestrichelte Linie). Der mittlere Abstand $\bar{d} = \Delta S_{LF}/2$

zwischen dieser Grenzfläche und einem senkrecht dazu angeordneten Aggregat, das zum durchgehenden Netzwerk gehört, besitzt Werte zwischen der Dicke des bound rubber und einem Maximalwert, der von der Rußkonzentration abhängt. Da die Schicht beliebig durch die Probe verschiebbar ist, kann dieser Abstand als über die gesamte Probe gemittelt angesehen werden.

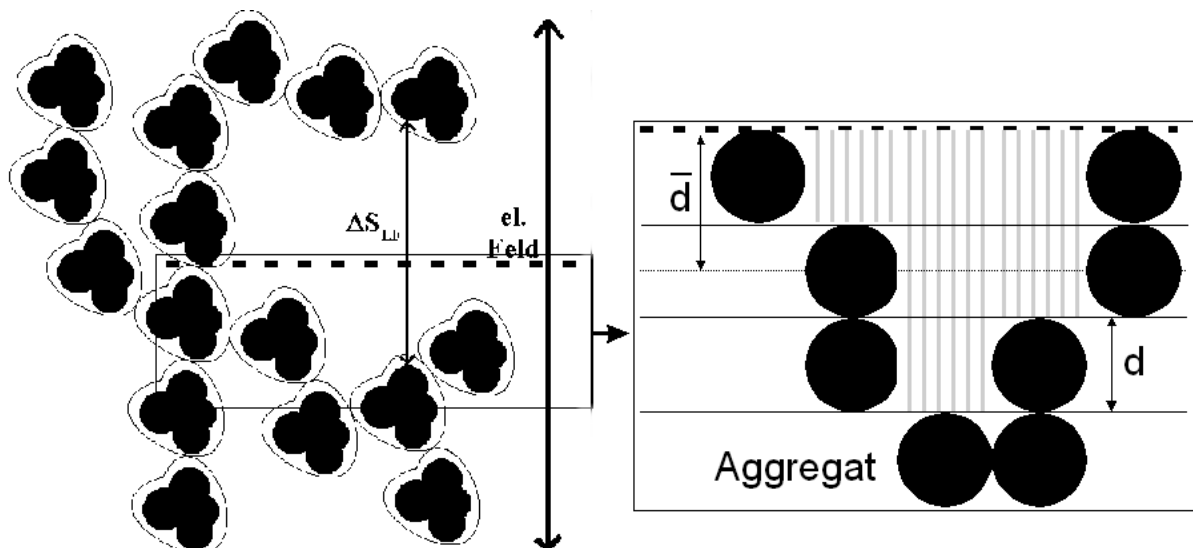


Abbildung 6.24: Schematische Darstellung zur Berechnung der durchschnittlichen Dicke \bar{d} der isolierenden Schicht

Die Schicht zwischen dieser Grenzfläche und den Aggregaten kann als isolierend angesehen werden. Sobald die Feldlinie auf ein Aggregat des durchgehenden Netzwerks trifft, kann man danach eine leitfähige Schicht annehmen, da infolge der hohen Leitfähigkeit weitere isolierende Strukturen keine Rolle mehr spielen. Folglich kann man die Probe als einen Schichtaufbau aus einer isolierenden Schicht der Dicke $\Delta S_{LF} = 2 \bar{d}$ und einer darüber und darunter liegenden leitfähigen Schicht interpretieren. Damit lassen sich Relaxationsstärke und der damit zusammenhängende Relaxationsfrequenz des Prozesses nach Gleichung (2.21) und (2.26) für einen Maxwell'schen Schichtaufbau berechnen.

Um eine durchschnittliche Dicke \bar{d} der isolierenden Schicht zu ermitteln, wurde das in Abbildung 6.24 dargestellte Modell betrachtet. Die mit Aggregaten gefüllte Matrix ist in Schichten der Dicke d aufgeteilt, die dem Durchmesser eines Aggregats (als kugelförmig angenommen) entsprechen. Die zur Grenzfläche nächste Schicht ist mit einer Wahrscheinlichkeit P_∞ , die sich aus der Perkolationstheorie ergibt, mit Aggregaten ausgefüllt, die zum durchgehenden Netzwerk gehören. Die gleiche Wahrscheinlichkeit P_∞ , gilt für die

darunter liegenden Schichten. Daraus folgt, dass man nach $1/P_\infty$ Schichten statistisch gesehen auf solches Aggregat stößt. Mit diesen Annahmen lässt sich eine Mittelung durchführen:

$$\bar{d} = \left(\frac{1}{P_\infty} - 1 \right) \frac{d}{2}. \quad (6.8)$$

Dabei hängt P_∞ nur nahe bei p_C mit

$$P_\infty(p) = \frac{1}{(1 - p_C)^\beta} (p - p_C)^\beta \quad (6.9)$$

von der Konzentration p ab (Kapitel 3.1.1, $\beta = 0,417$ für ein dreidimensionales Gitter). Für Werte $p > p_C$ wächst P_∞ sehr schnell an, so dass man schon in einem geringen Abstand von p zu p_C $P_\infty \approx p$ angenommen werden kann [102]. Deshalb wurde im weiteren $P_\infty = p$ angenommen, d.h. das nahezu alle Aggregate zum durchgehenden Netzwerk gehören.

Für die Simulation der Relaxationsfrequenz ω_M und der Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_M$ wurden folgende Annahmen getroffen: Die Dicke der isolierenden Schicht ist $d_1 = \Delta S_{LF} = 2\bar{d} = d(1/p - 1)$, ihre Dielektrizitätszahl und ihre Leitfähigkeit entspricht der des Naturkautschuks ($\epsilon_1 = \epsilon_{NR} = 4,5$, $\sigma_1 = \sigma_{NR} = 2 \cdot 10^{-15}$ S/cm). Die Dicke der leitenden Schicht d_2 entspricht der Dicke der Probe ($d_2 \approx 1$ mm), da $\Delta S_{LF} \ll 1$ mm. Ihre Dielektrizitätszahl entspricht der des Rußes ($\epsilon_2 = \epsilon_{CB} = 5,7$ [92]) und ihre Leitfähigkeit σ_2 der Leitfähigkeit $\sigma_{DC}(p)$, die mit den in Kapitel 6.1.3 gefunden Potenzgesetzen berechnet werden kann. Mit diesen Annahmen kann man die Gleichung (2.21) und (2.26) zu

$$\omega_M(d, p, \sigma_{DC}) \approx \frac{\sigma_{DC}(p)d(1/p - 1)}{\epsilon_0 [\epsilon_{NR}d_{ges} + \epsilon_{CB}d(1/p - 1)]} \quad (6.10)$$

und

$$\Delta\epsilon(d, p) \approx \left[1 + \frac{d_{ges}}{d(1/p - 1)} \right] \epsilon_{NR} \quad (6.11)$$

vereinfachen. Damit bleibt d als einziger freier Parameter übrig, da p und $\sigma_{DC}(p)$ vorgegeben sind.

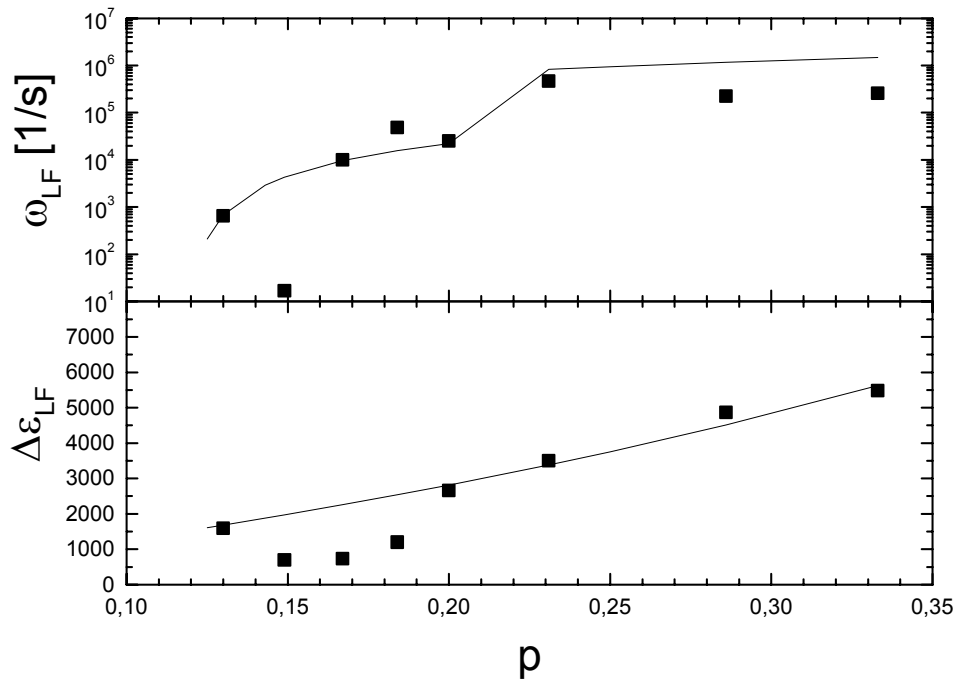


Abbildung 6.25: Ergebnisse der auf dem Maxwell'schen Schichtmodell aufbauenden Simulation (durchgezogene Linie) im Vergleich zu den ermittelten Daten der niederfrequenten Relaxation über der Konzentration p für die Probenserie I (N339 in Naturkautschuk) bei $T = 25^\circ \text{C}$

Es zeigt sich, dass sich nur $\omega_{\text{LF}}(p)$ und $\Delta\epsilon_{\text{LF}}(p)$ der niederfrequenten Relaxation zusammenhängend simulieren ließen. Der Parameter d wurde so variiert, dass eine möglichst gute Übereinstimmung mit $\omega_{\text{LF}}(p)$ und $\Delta\epsilon_{\text{LF}}(p)$ erreicht wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.25 dargestellt. Der Knick für die berechneten Werte ω_{LF} hat seine Ursache im Sprung der Leitfähigkeit bei p^* . Die eingezeichneten Linien entsprechen einer Dicke von $d = (4 \pm 2) 10^2 \text{ nm}$. Dies ist größer als der Durchmesser der entsprechenden Rußaggregate ($D = 75 \text{ nm}$, Tabelle 5.1). Dieser große Wert deutet darauf hin, dass dieser Wert nicht wie angenommen dem Durchmesser der Aggregate sondern einem gemittelten Durchmesser aus Aggregaten und Blasen entspricht.

Eine mögliche Ursache für die Abweichungen insbesondere bei niedrigen Konzentrationen ist, dass die Annahme $P_\infty = p$ in diesem Bereich noch nicht erfüllt ist. Hier gibt es Effekte durch isoliert liegende Aggregate und Sackgassen, die an die Kontaktelektrode grenzen. Der große Fehler rührt daher, dass sich zum Fehler dieser Anpassung die Fehler aus den Ermittlung der Daten aus den Frequenzverläufen addieren.

Da im Pseudo-Schichtmodell ein durchgehendes Netzwerk vorausgesetzt wird, ist es nur für $p > p_C$ gültig.

6.1.8 Verhalten des Breiteparameters α

Der Vollständigkeit halber werden die letzten noch fehlenden Parameter, die aus den Anpassungen der Havriliak-Negami-Funktionen an den Messdaten erhalten wurden, dargestellt: die Breiteparameter α_{LF} und α_{HF} . Sie sind für verschiedene Füllgrade in Abbildung 6.26 dargestellt und soll zunächst im Bereich $p > p_C$ anhand des Modells von Ouyang (Kapitel 6.1.5) für α_{HF} und des Pseudo-Schichtmodells für α_{LF} (6.1.7), die beide Relaxationsprozesse in der $\varepsilon^*(f)$ -Darstellung beschreiben, diskutiert werden.

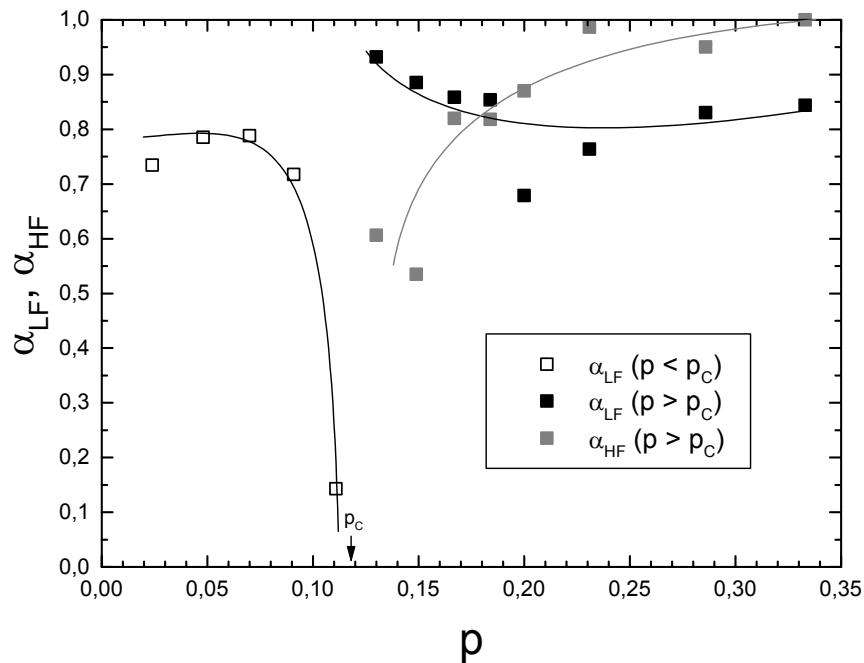


Abbildung 6.26: Verlauf der Breiteparameters α über die Konzentration p für die Probenreihe I (N339 in Naturkautschuk) bei $T = 25^\circ\text{C}$; die durchgezogenen Linien dienen zur Verdeutlichung.

Bei beiden Modellen würde man im klassischen Fall eine „ideale Relaxation“, d.h. $\alpha = 1$ erwarten. Tatsächlich bewegt sich die Breiteparameter α_{LF} um einen Wert von 0,9, d.h. die Kurve ist breiter als bei einem idealen Debye-Prozess (Kapitel 2.1). Dies ist zu erwarten, da beim Pseudo-Schichtmodell von einer breiten Verteilung der Abstände der Aggregate zur

Oberfläche bzw. zu anderen Aggregaten im Inneren der Probe ausgegangen wird, was zu einer Verbreiterung des Relaxationsspektrums führt.

Da auch die Abstände zwischen den Aggregaten verteilt sind, ist zu erwarten, dass $\alpha_{\text{HF}} < 1$ ist. Aus dem Anstieg von α_{HF} (Abbildung 6.26, grau) mit dem Füllgrad p lässt sich schließen, dass die Verteilung der Abstände zwischen den benachbarten Aggregaten (grau) immer schärfer wird.

Nach [103] kann der Breiteparameter α als ein Maß für die Fraktalität der entsprechenden Strukturen angesehen werden, wobei ein niedriger Wert einer hohen Fraktalität entspricht, d.h. für $p \rightarrow p_C$ gilt $\alpha \rightarrow 0$. Dies steht im Zusammenhang mit der Breite des Frequenzbereichs $f_S < f < f_\infty$ in der Auftragung $\sigma'(f)$, die für $p \rightarrow p_C$ gegen unendlich geht. Damit lässt sich die Abnahme von α_{LF} im Bereich $p < p_C$ und den sehr geringen Wert für $p = 0,111$ nahe p_C , wo die Struktur die größte Fraktalität besitzt, erklären.

6.1.9 Diskussion der Modelle

Zur Beschreibung der dielektrischen Messgrößen und Anpassparameter wurden verschiedene Modell-Vorstellungen benutzt. Bevor nun die Ergebnisse für verschiedene Variationen der Mess- und Probeparameter dargestellt werden, sollen hier kurz die Übereinstimmung der Daten mit diesen Modelle diskutiert werden. Klassische Theorien für elliptisch geformte leitende Partikel in einer isolierenden Matrix (z.B. Maxwell-Wagner-Sillars-Relaxation) erwiesen sich für die untersuchten Proben als nicht anwendbar. Dies kann die komplexere Form der Aggregate oder aber ein zu dichter Abstand zwischen diesen zur Ursache haben

Die angewendeten Modelle sind:

1. Ein Perkulationsnetzwerk (RC-Modell bzw. Diffusionsmodell), das für $p > p_C$ eine zweite Hierarchieebene fraktaler Unterstrukturen (Agglomerate, Blasen) enthält.
2. Beschreibung der Gesamtstruktur mit einem Ersatzschaltbild aus zwei seriell geschalteten RC-Elementen, deren charakteristische Frequenzen im wesentlichen durch den Abstand direkt benachbarter Aggregate, bzw. durch den mittleren Abstand zueinander bestimmt sind.

3. Ein auf dem Maxwell'schen Schichtmodell aufbauendes Pseudo-Schichtmodell, das eine Relaxationen in Abhängigkeit von dem mittleren Abstand der Aggregate zueinander beschreibt.

Modell 2 und 3 gelten dabei nur für Bereiche $p > p_C$, da sie beide eine durchgehende Netzwerkstruktur erfordern. Modell 3 liefert in diesem nur eine Beschreibung für die niederfrequente Relaxation. Es muss daher ein zweiter Prozess angenommen werden, der die hochfrequente Relaxation beschreibt. Es bietet sich deshalb an, Modell 3 mit Modell 2 zu kombinieren, da Modell 2 keine zufriedenstellende Erklärung für die niederfrequente Relaxation bieten kann. Beide zusammen liefern aus den Messdaten Informationen über den Abstand direkt benachbarter Aggregate, also die Dicke des bound rubber (Modell 2), und über die Aggregatgröße (Modell 3).

Die zwei Modelle des Perkulationsnetzwerks gelten für den gesamten untersuchten Füllgradbereich und geben zwei Aspekte der gleichen physikalischen Natur rußgefüllter Elastomere wieder. Dabei berücksichtigt das RC-Modell die Existenz von Kondensatoren bzw. kapazitiven Effekten, die im Diffusionsmodell, das man auch als reines Widerstandsnetzwerk ansehen kann, nicht vorkommen.

Das Verhalten der Gleichstromleitfähigkeit mit dem Füllgrad konnte mit dem Perkulationsnetzwerk unter Einbeziehung fraktaler Unterstrukturen sehr gut beschrieben werden. Ebenso konnte das komplexe Verhalten der Wechselstromleitfähigkeit $\sigma'(f)$ erklärt werden.

Das Verhalten der Frequenz ω_S , bei der die Gleichstromleitfähigkeit in die Wechselstromleitfähigkeit übergeht, mit dem Füllgrad folgte sehr gut einer Potenzfunktion mit dem Exponenten des RC-Modells. Hier spielen also die Kondensatoren, wie sie von bound rubber getrennte Aggregate gebildet werden, eine Rolle.

Die Relaxationsstärke $\Delta\epsilon_{LF}(p)$ wird im Bereich $p < p_C$ gut durch eine Exponentialfunktion des Diffusionsmodells beschrieben. Durch die geringe Anzahl und den weiten Abstand zwischen den Aggregaten haben hier kapazitative Effekte keinen Einfluss. Dies ändert sich im Bereich $p > p_C$, in dem beide Relaxationsstärken $\Delta\epsilon_{LF}(p)$ und $\Delta\epsilon_{HF}(p)$ in ihrem Verhalten von der Vorhersage des Perkulationsnetzwerks abweichen. Es konnte dafür aber eine Erklärung gefunden werden.

Die Einbeziehung fraktaler Unterstrukturen geschah dabei auf zweierlei Weise. Erstens durch eine feste Unterstruktur (Agglomerate) im Modell der „Cluster by Cluster Aggregation“, deren Zahl sich mit steigenden Füllgrad erhöht. Und zweitens Im Linien-Knoten-Blasen-Modell durch Blasen, die durch einen Bereich mit mehreren Wegmöglichkeiten definiert sind und mit dem steigenden Füllgrad entstehen bzw. anwachsen. Führt man dabei für die Größe einer Blase eine Obergrenze ein, so lässt sich dieses Modell in das Modell der „Cluster by Cluster Aggregation“ überführen. Da es folglich allgemeiner ist und die physikalischen Mechanismen relativ anschaulich wiedergibt, soll es im weiteren zur Interpretation der Ergebnisse benutzt werden.

6.1.10 Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der temperaturabhängigen dielektrischen Messungen dargestellt werden. Die Proben wurde von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 10° -Schritten aufgeheizt. Bei jeder Temperaturstufe wurde jeweils ein Frequenzspektrum aufgenommen. Um eine vergleichbare Temperaturvorgeschichte für alle Proben zu ermöglichen, wurde auf die Messung der niedrigen Frequenzen verzichtet lange Messzeiten und damit erhöhte Temperaturbelastung). Trotzdem konnten auch bei Proben mit niedriger Konzentration alle wesentlichen Prozesse beobachtet werden.

Abbildung 6.27 (links) zeigt das Temperaturverhalten für eine Probe, die eine Rußkonzentration unterhalb des Perkulationsübergangs besitzt. Sehr gut ist die breite Polymerrelaxation der Naturkautschukmatrix zu erkennen, die bei tiefen Temperaturen durch das Spektrum des Messfensters läuft. Mit steigender Temperatur wächst die Gleichstromleitfähigkeit an, was auf eine höhere Beweglichkeit der ionischen Ladungsträger innerhalb der Gummimatrix zurückzuführen ist.

Es stellte sich heraus, dass Proben mit $p > p_C$ mit Ausnahme der Gleichstromleitfähigkeit über den gesamten Temperaturbereich ein nahezu identisches Verhalten zeigen Abbildung 6.27 (rechts). Deshalb soll im folgenden nur die Gleichstromleitfähigkeit, in Abhängigkeit von der Temperatur diskutiert werden. Abbildung 6.28 zeigt die gemessenen Werte für die Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} als Funktion der Temperatur.

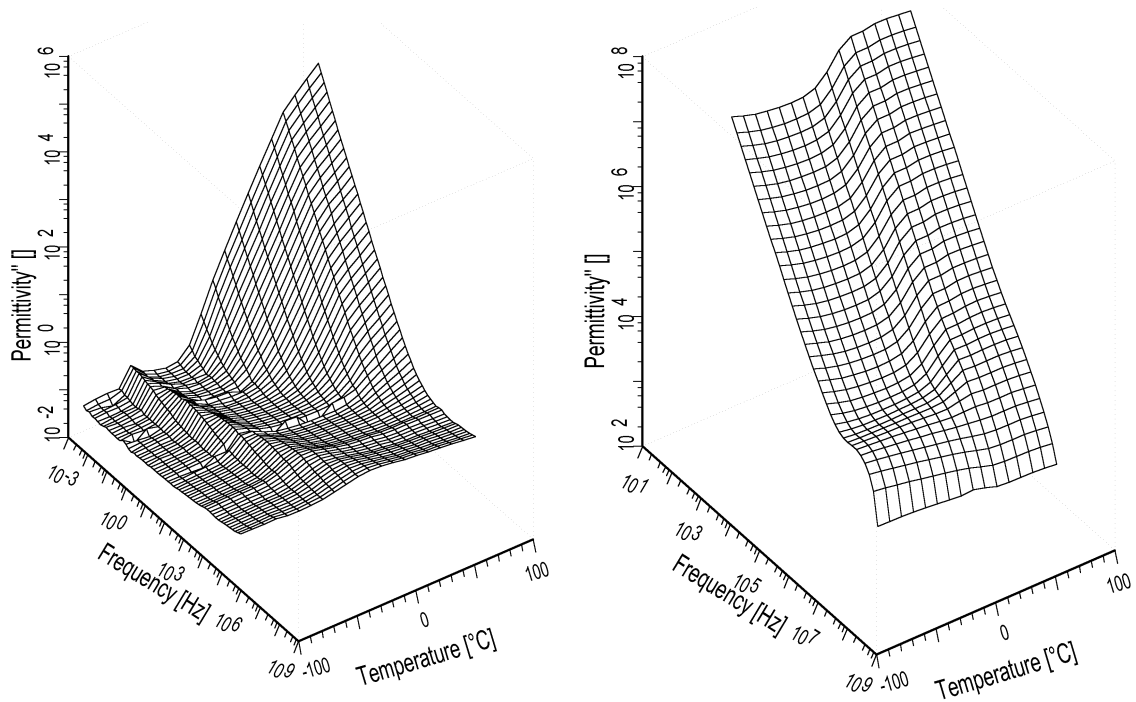


Abbildung 6.27: Temperatur- und Frequenzverlauf des Imaginärteils der dielektrischen Funktion bei Proben NR mit N339 links: $p = 0,07$ (15 phr), rechts $p = 0,333$ (100 phr)

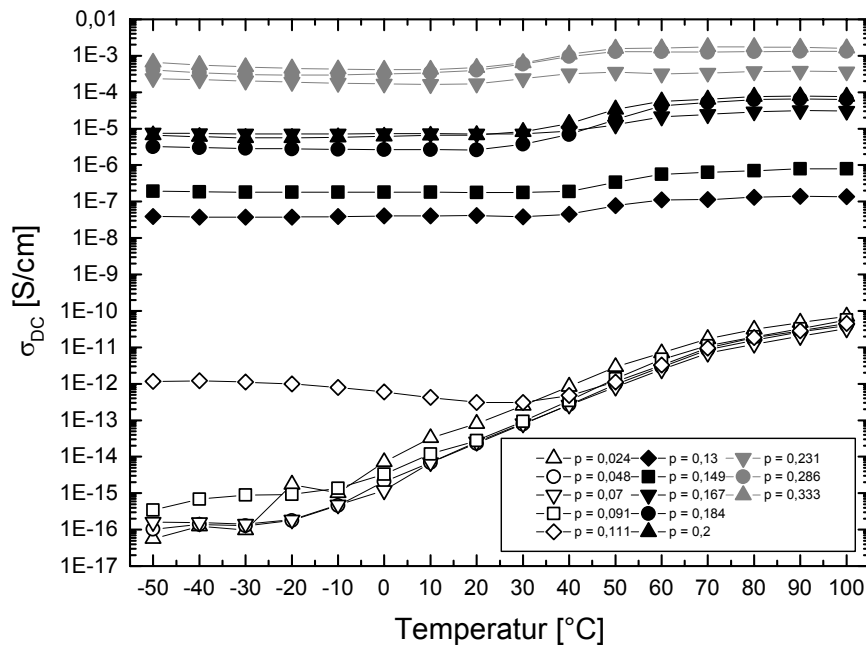


Abbildung 6.28: Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} über der Temperatur für die Probenserie 1 (N339 in Naturkautschuk); weiß: $p < p_C$, schwarz: $p^* > p > p_C$, grau: $p > p^*$

Für die vier Proben mit dem niedrigsten Rußgehalt ist zu erkennen, dass die auf der Ionenleitung der Matrix basierende Leitfähigkeit langsam mit der Temperatur ansteigt. Auffällig ist die Probe mit einem Rußgehalt $p = 0,111$. Obwohl sie noch eine Rußkonzentration unterhalb der Perkolationsschwelle besitzt, also noch kein durchgehendes Leiternetzwerk aus Rußpartikeln besteht, existiert bei tiefen Temperaturen (bis ca. 20 °C) doch eine höhere Leitfähigkeit als bei den übrigen Proben unterhalb des Perkulationsübergangs.

Die Ursache dafür ist, dass diese Probe nur sehr wenig unterhalb des Perkulationsübergangs liegt. Es existieren also schon große Cluster, auf denen Elektronen wandern können. Diese liegen zudem dicht beieinander. Dies führt dazu, dass dieses fast schon durchgehende Netzwerk die Ladungen bei niedrigen Temperaturen besser transportieren können als die Ionenleitung der umgebenden Matrix. Dieser Zustand ändert sich allerdings im Temperaturbereich zwischen 20°C und 60°C. In diesem Bereich wächst die mit der Temperatur ansteigende Ionenleitfähigkeit über die der Cluster hinaus.

Diese „Zusammenschalten“ einzelner Cluster mit der Matrix macht sich dann auch bei höheren Füllgraden bemerkbar. Hier erhöht sich die Leitfähigkeit der Proben durchschnittlich um einen Faktor von ca. 4, da hier durch die erhöhte Leitfähigkeit der Matrix vom durchgehenden Leitungspfad getrennte Cluster an diesen angeschlossen werden.

Schwartz et al. [75] liefern eine andere Erklärung für die Zunahme der Gleichstromleitfähigkeit mit der Temperatur: das Einschalten des Elektronenhoppings, das bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur einsetzt (Tabelle 4.1). In [75] untersuchten sie mit dieser Annahme eine Serie von rußgefüllten SBR-Proben mit verschiedenen Füllgraden. Zur Analyse bestimmten sie mit Hilfe des Arrhenius-Diagramms, d.h. der logarithmischen Auftragung von σ_{DC} über der inversen Temperatur, die Aktivierungsenergie ΔH für diesen oberen Temperaturbereich zwischen 60°C und 100°C, die nach Gleichung (4.5) direkt aus der Steigung ermittelt werden kann.

Abbildung 6.29 und Abbildung 6.30 zeigen solche Anpassungen für Proben mit einem Füllgrad $p < p_C$ bzw. $p > p_C$. Die aus den Steigungen ermittelten Aktivierungsenergien sind in Abbildung 6.31 aufgetragen.

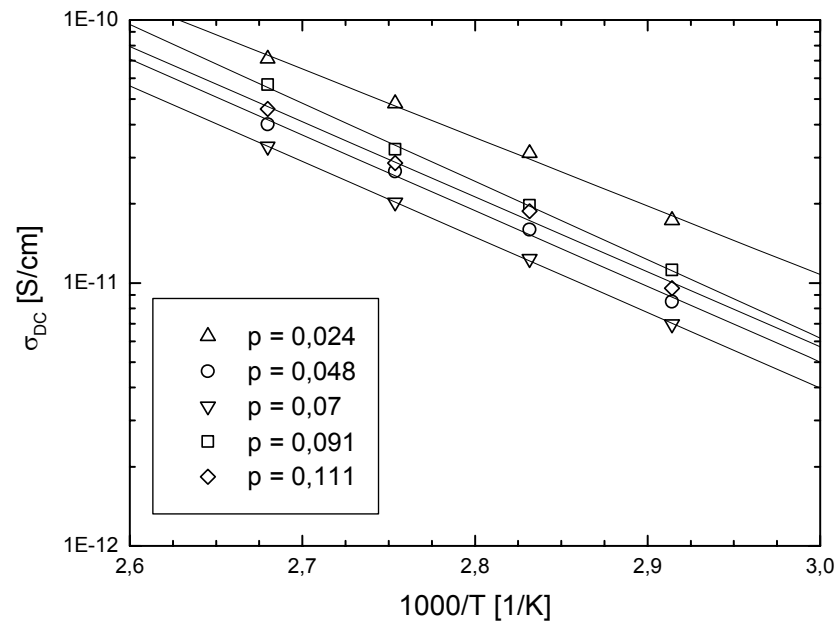


Abbildung 6.29: Arrhenius-Diagramm der Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} für die Probenreihe 1 (N339 in Naturkautschuk); $p < p_c$

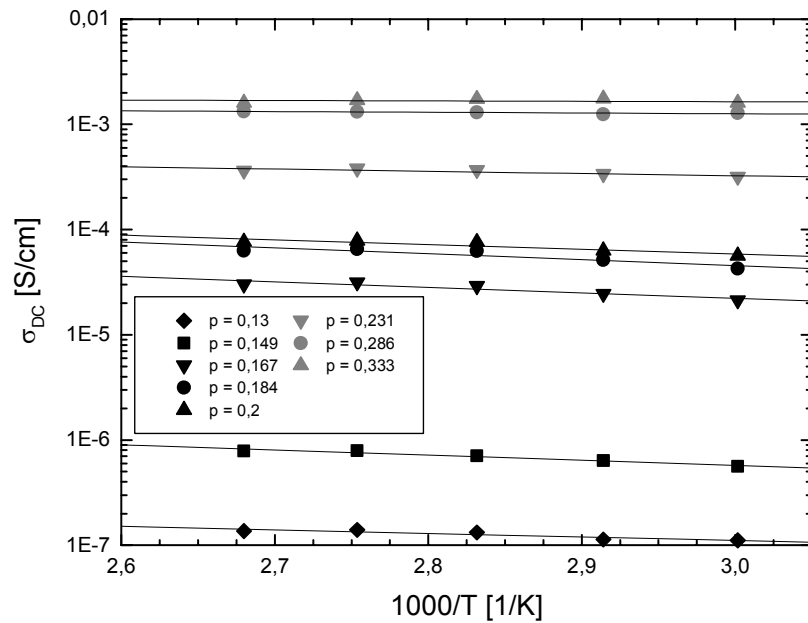


Abbildung 6.30: Arrhenius-Diagramm der Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} für die Probenreihe 1 (N339 in Naturkautschuk); $p > p_c$

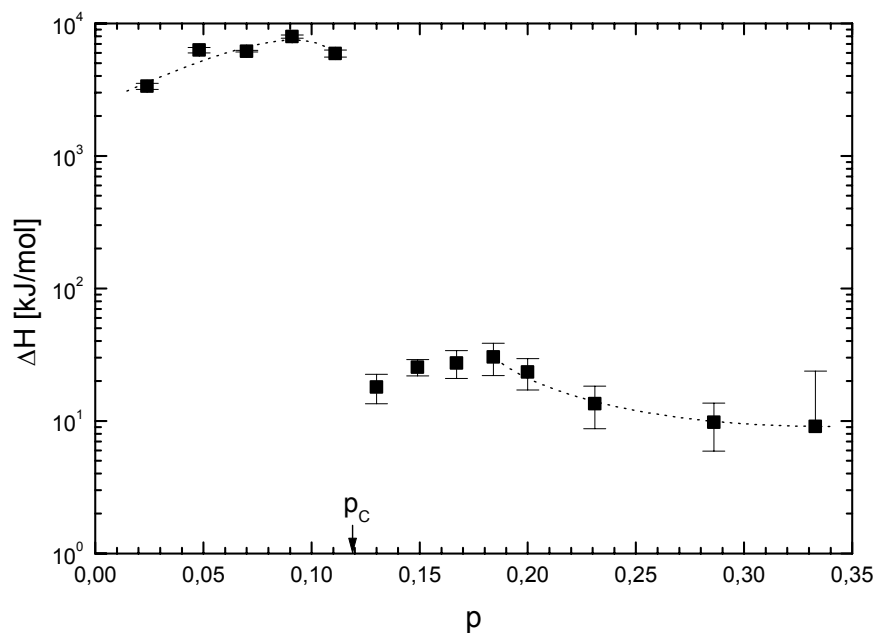


Abbildung 6.31: Ermittelte Aktivierungsenergien ΔH über dem Füllgrad p ; die gepunkteten Linien dienen der Verdeutlichung

Sehr deutlich ist in Abbildung 6.31 der Unterschied der Aktivierungsenergie für Konzentrationen $p < p_c$ bzw. $p > p_c$ zu erkennen. Bei geringen Konzentrationen wird eine bedeutend höhere Aktivierungsenergie für den Ladungstransport benötigt, da dieser ausschließlich durch die Ionen der Kautschukmatrix erfolgt.

Im Bereich $p > p_c$ erfolgt der Ladungstransport durch die Probe hauptsächlich entlang der durchgehenden Rußpfade. Dieser Leitfähigkeitsmechanismus hat eine deutlich geringere Aktivierungsenergie als der Ladungstransport durch Ionenleitung im Bereich $p < p_c$.

Bei hohen Konzentration $p > 0,175$ nimmt die Aktivierungsenergie mit zunehmendem Rußgehalt ab. Nach Schwartz et al. [75] hat diese Abnahme aber nicht nur die zunehmende Zahl an möglichen Leitungspfaden zur Ursache, sondern auch einen sich verringernden Abstand zwischen den Rußpartikeln, der das Elektronenhopping zwischen ihnen erleichtert (ein Tunnelstrom wird dabei nicht berücksichtigt).

Zum Beweis dieser Annahme trugen sie die Aktivierungsenergie über dem Verhältnis des durchschnittlichen Abstands w der Aggregate zueinander zu deren Dicke D auf. Eine Formel zur Berechnung dieses Verhältnisses wurde in [104] aus einfachen geometrischen Argumenten hergeleitet:

$$\frac{w}{D} = \left(\frac{200 + p}{1,91 p} \right)^{1/3} - 1, \quad (6.12)$$

wobei der Füllgrad p in der Einheit phr eingesetzt wird.

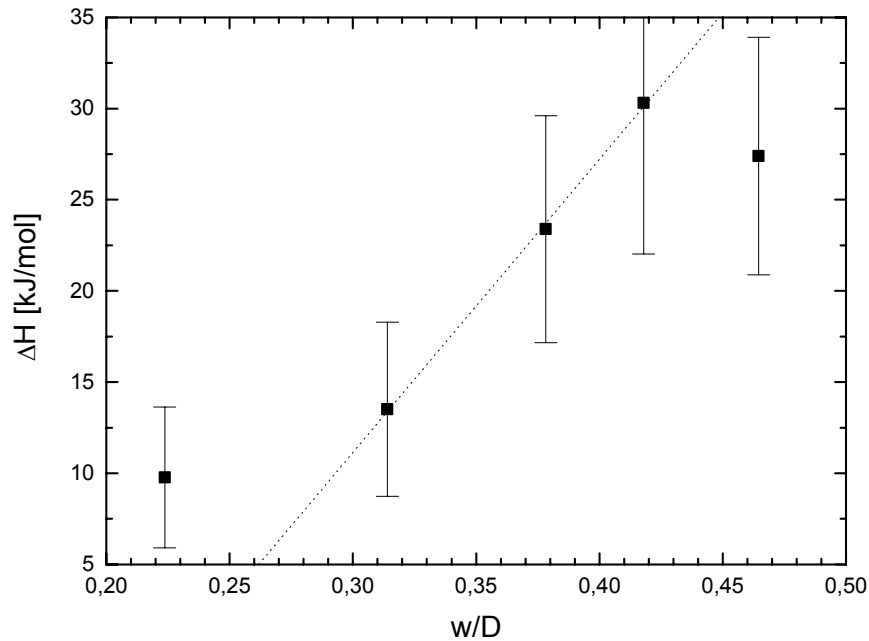


Abbildung 6.32: Ermittelte Aktivierungsenergien ΔH über dem Abstand w zwischen den Aggregaten in Einheiten ihres Durchmesser D ; die gepunktete Linie dient der Verdeutlichung

In [75] wird dabei der Konzentrationsbereich zwischen 50 phr und 70 phr ($0,26 < w/D < 0,38$) untersucht und ein linearer Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und dem Verhältnis w/D gefunden. Abbildung 6.32 zeigt die Aktivierungsenergien in der Abhängigkeit vom Verhältnis w/D . Dabei entspricht der gezeigte Bereich einer Rußkonzentrationen $p = 0,167$ (40 phr) bis $p = 0,286$ (80 phr). Auch hier gibt es für die drei Proben mit 45 phr ($w/D = 0,42$), 50 phr ($w/D = 0,38$) und 60 phr ($w/D = 0,314$), die etwa im [75] untersuchten Konzentrationsbereich liegen, einen linearen Zusammenhang. Verlässt man diesen Konzentrationsbereich, so kommt es zu deutlichen Abweichungen.

Daraus folgt, dass Gleichung (6.12) nur in diesem Konzentrationsbereich gültig ist. Erklärungen für diese Begrenzung des Konzentrationsbereichs können die Annahme eines Ladungstransports ausschließlich über Elektronenhopping oder eine begrenzte Gültigkeit der

in [104] benutzten geometrischen Betrachtungen sein. Innerhalb des gültigen Konzentrationsbereichs folgen mit einem Aggregatdurchmesser von $D = 75$ nm Abstände zwischen den Aggregaten von 24 nm (60 phr) bis 31 nm (45 phr).

6.2 Rußgefüllter EPDM-Kautschuk

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die Ergebnisse für einer Naturkautschukmatrix (Probenserie 1) ausführlich diskutiert wurden, sollen nun die Messungen für eine EPDM-Matrix (Probenserie 2) dargestellt werden. Dabei besitzt die EPDM-Matrix eine niedrigere Leitfähigkeit ($\sigma_{\text{EPDM}} = 8 \cdot 10^{-17}$ S/cm) als Naturkautschuk ($\sigma_{\text{NR}} = 2 \cdot 10^{-15}$ S/cm), da aufgrund ihrer synthetischen Herstellung weniger ionische Verunreinigungen beinhaltet sind. Die über der Frequenz gemittelte Dielektrizitätszahl von $\epsilon_{\text{EPDM}} \approx 4$ entspricht etwa der des Naturkautschuks.

Abbildung 6.33 und Abbildung 6.34 zeigen den Verlauf des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Funktion über der Frequenz. Die durchgezogenen Linien entsprechen Gleichung (6.1), mit der die Messdaten wie in 6.1.2 beschrieben, angepasst wurden. Die gefundenen Parameter der Anpassung sind im Anhang (Abschnitt 8.2) aufgelistet. Die Daten der ungefüllten Probe waren aufgrund der für die großen Probenddicke (zu kleine Kapazität für Messung) sehr verrauscht. Deshalb werden nur eine Auswahl von Messpunkten dargestellt. Dabei ist im Realteil ϵ' für die Probe mit $p = 0,087 < p_C$ die Stufe einer Relaxation gut zu erkennen. Dadurch bildet sich auch in der Darstellung des Imaginärteils ϵ'' über der Frequenz (Abbildung 6.34) an der entsprechenden Stelle die Relaxation deutlich als Schulter im Verlauf aus.

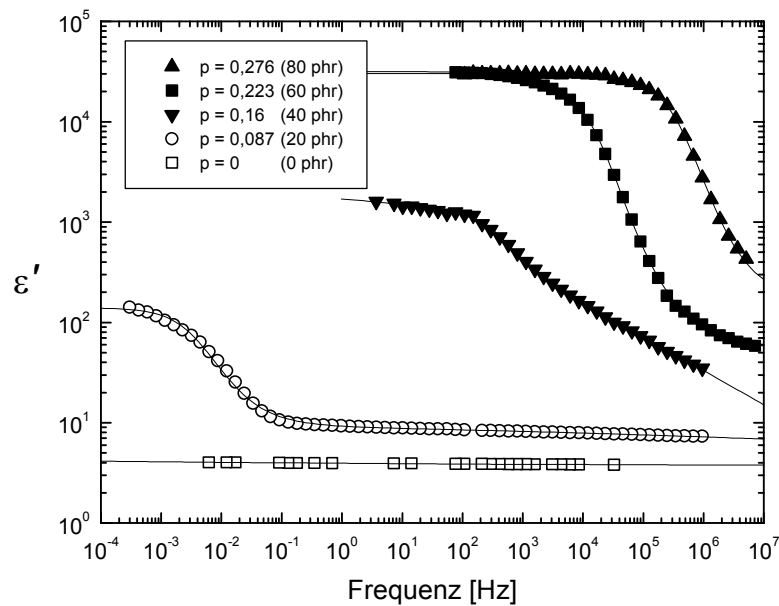


Abbildung 6.33: Verlauf des Realteils ε' der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit von Frequenz und vom Füllgrad für N330 in EPDM (Probenserie 2) bei $T = 25^\circ\text{C}$; die Linien entsprechen der angepassten Funktion (6.1).

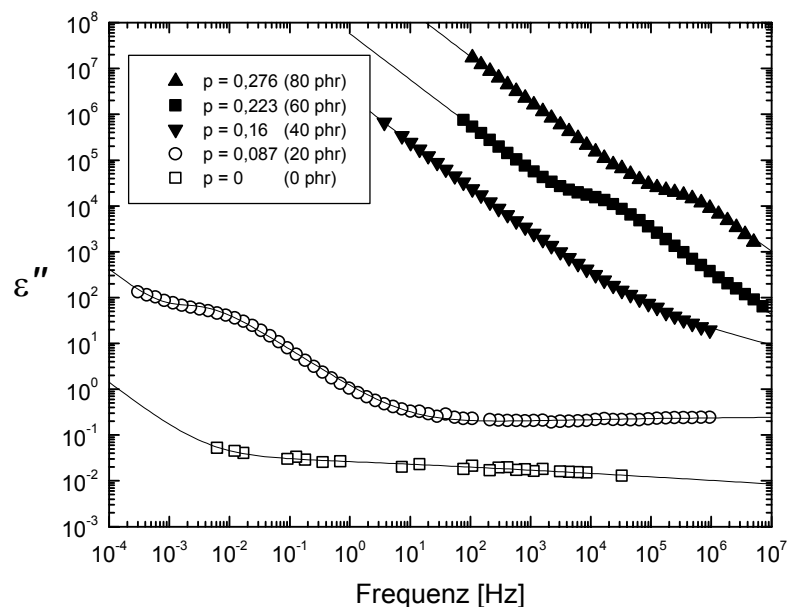


Abbildung 6.34: Verlauf des Realteils ε'' der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit von Frequenz und vom Füllgrad für N330 in EPDM (Probenserie 2) bei $T = 25^\circ\text{C}$; die Linien entsprechen der angepassten Funktion (6.1).

Aus den Anpassungen lässt sich die Gleichstromleitfähigkeit $\sigma_{DC}(p)$ ermitteln, die in Abbildung 6.35 aufgetragen ist. Aus diesen Daten lassen sich Rückschlüsse auf die Konzentration des Perkulationsübergangs p_C ziehen, da die entsprechende Leitfähigkeit nach der Formel (3.28) berechnet werden kann. Mit den Leitfähigkeiten des Rußes und der EPDM-Matrix ergibt sich $\sigma_{pc} = 8,7 \cdot 10^{-13} \text{ S/cm} \approx 10^{-12} \text{ S/cm}$. Damit lässt sich die Konzentration des Perkulationsübergangs bei einem relativen Volumenverhältnis von $0,1 \pm 0,01$ zu $(23 \pm 2 \text{ phr})$ abschätzen.

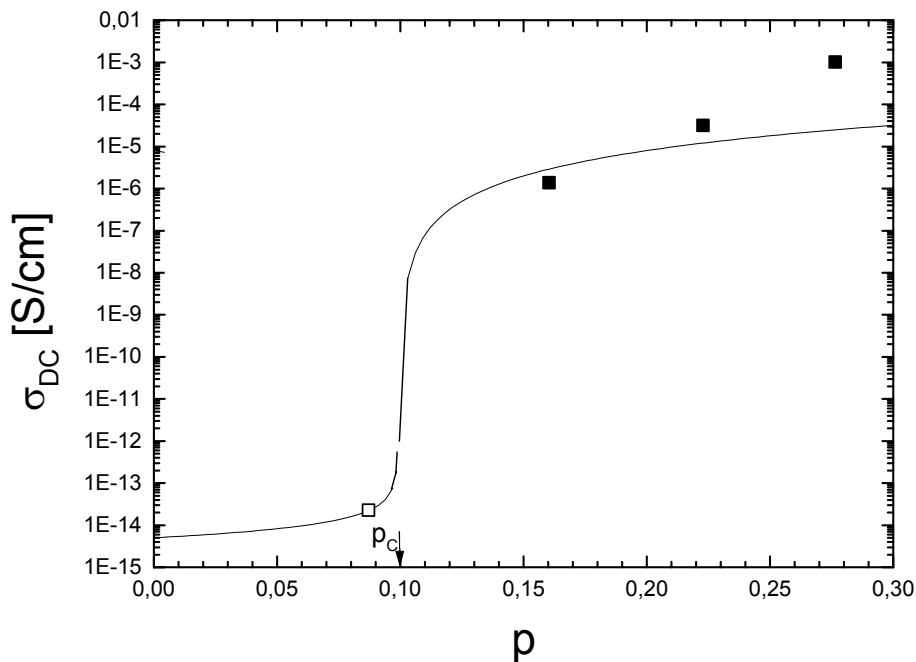


Abbildung 6.35: Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} über dem Volumenbruch p des Rußanteils für die Probenserie 2 (N330 in EPDM) bei $T = 25^\circ\text{C}$ (weiss: $p < p_C$, schwarz: $p > p_C$); die Linie folgt Gleichung (6.2) mit den in Tabelle 6.4 angegebenen Parametern

Der Wert $p_C = 0,1$ bei EPDM hat einen Trend zu einem niedrigeren Wert als die Konzentration $p_C = 0,119$ bei Naturkautschuk. Aufgrund des Fehlers lassen die vorliegenden Daten keine genauere Aussage zu. Allerdings wird diese Beobachtung $p_{C, \text{EPDM}} < p_{C, \text{NR}}$ in [93] bestätigt. Der dort gefundene Wert ist allerdings nicht direkt mit dem hier gefundenen vergleichbar da ein anderer Rußtyp verwendet wurde. In dieser Arbeit [93] wird die Abhängigkeit des Perkulationsübergangs von der polymeren Matrix ausführlich untersucht. O'Farrell et al. führen unterschiedliche Konzentration des Perkulationsübergangs in

Abhängigkeit von der Matrix auf verschiedene Wechselwirkungspotentiale der verschiedenen Polymertypen zurück. Dieses ist bei EPDM geringer als bei Naturkautschuk. Daher kann sich der Ruß in einer EPDM-Matrix schneller und effizienter zu einem durchgehenden Netzwerk anordnen als in einer Naturkautschukmatrix [105].

In Abbildung 6.35 ist der Verlauf der Gleichung (6.2) mit den in Tabelle 6.4 angegebenen Parametern abgebildet. Mit Ausnahme der Probe mit $p = 0,286$ kann das Verhalten $\sigma_{DC}(p)$ mit den Exponenten aus der Perkolationstheorie gut beschrieben werden. Eine Erklärung für den höheren Wert für die Probe $p = 0,286$ ist, dass diese eine Konzentration über p^* besitzt, die Blasen also ein durchgehendes Netzwerk gebildet haben (Kapitel 6.1.4). Eine Bestimmung von p^* ist aufgrund der wenigen Datenpunkte nicht möglich.

p_c	$\sigma_{0, p < p_c}$ [S/cm]	s	$\sigma_{0, p > p_c}$ [S/cm]	μ
0,1	10^{-15}	0,7	$8 \cdot 10^{-4}$	2

Tabelle 6.4: Parameter für die in Abbildung 6.35 abgebildete Gleichung (6.2)

Abbildung 6.36 zeigt den Verlauf der $\sigma'(f)$ -Kurven für $p < p_c$ (weiß) und $p > p_c$ (schwarz). Wie schon bei den Proben mit einer Naturkautschuk-Matrix existiert bei $p < p_c$ eine niederfrequente Relaxation, die das Gleichstromleitfähigkeitsplateau überlagert. Dass sie hier deutlicher auftritt als bei der vergleichbaren Konzentration Ruß in Naturkautschuk, gibt Aufschluss über die Ursache. Die EPDM-Matrix besitzt einen um über eine Größenordnung größeren Widerstand als die Naturkautschuk-Matrix, d.h. die Ausbildung von Grenzflächenladungen zwischen Ruß und Matrix wird begünstigt. Damit müsste diese Relaxation als Maxwell-Wagner-Sillars-Relaxation zu beschreiben sein. Das dies nicht funktioniert, wird damit begründet, dass die Beschreibung elliptischer Teilchen für die komplexe Form der Cluster aus Rußaggregaten nicht ausreichend ist.

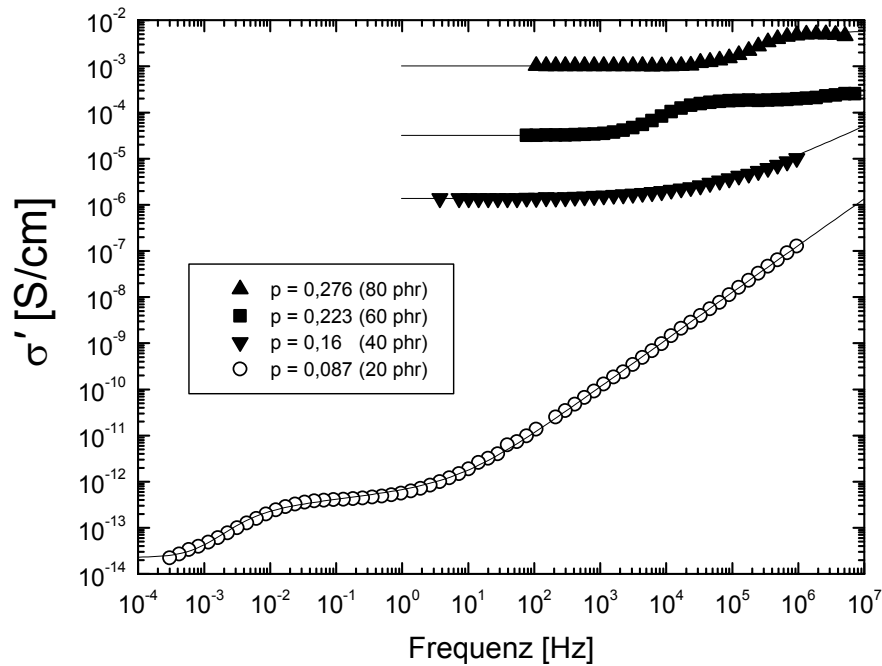


Abbildung 6.36: Verlauf des Realteils σ' der komplexen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Frequenz und vom Füllgrad für N330 in EPDM (Probenserie 2) bei $T = 25^\circ\text{C}$; weiße Symbole: $p < p_c$, schwarze Symbole: $p > p_c$, die Linien entsprechen der angepassten Funktion (6.1).

Im folgenden sollen nun die $\sigma'(f)$ -Kurven für $p > p_c$ analysiert werden, in dem sie wie in Kapitel 6.1.4 in einer reduzierten Form miteinander verglichen werden. Auch hier erfolgt die Skalierung nach $\sigma \rightarrow \sigma/\sigma_{\text{DC}}$, $f \rightarrow f/f_s$ wobei die Werte für f_s wie in Kapitel 6.1.2 aus Abbildung 6.36 ermittelt wurden. Sie folgen im Trend ebenfalls der Funktion $f_s = f_{0,p > p_c} |p - p_c|^{2,7}$ mit $f_{0,p > p_c} = (1,3 \pm 0,1) 10^6$ Hz und dem Exponenten 2,7 des RC-Modells.

Abbildung 6.37 zeigt die reduzierte Darstellung der Daten. Dabei verhalten sich die Proben so, wie man es von dem in Kapitel 6.1.4 vorstellten Linien-Knoten-Blasen Modell erwarten würde: Es gibt in der doppeltlogarithmischen Darstellung für den Bereich $f/f_s > 1$ zwei verschiedene Anstiege, von denen der niederfrequente mit der Bewegung von Ladungsträger auf dem gesamten Perkolationsnetzwerk und der hochfrequente die Bewegung innerhalb der Blasen wiedergibt. Dabei entspricht die hochfrequente Steigung einem Plateau, das auf eine Rußverdichtung innerhalb der Blasen zurückgeführt wird. Besonders interessant ist das Verhalten der Probe mit $p = 0,223$. Hier schließt sich an das Plateau eine weitere Steigung an.

Es wird vermutet, dass dies auf eine Bewegung der Ladungsträger entlang der fraktalen Oberfläche der Aggregate zurückzuführen ist.

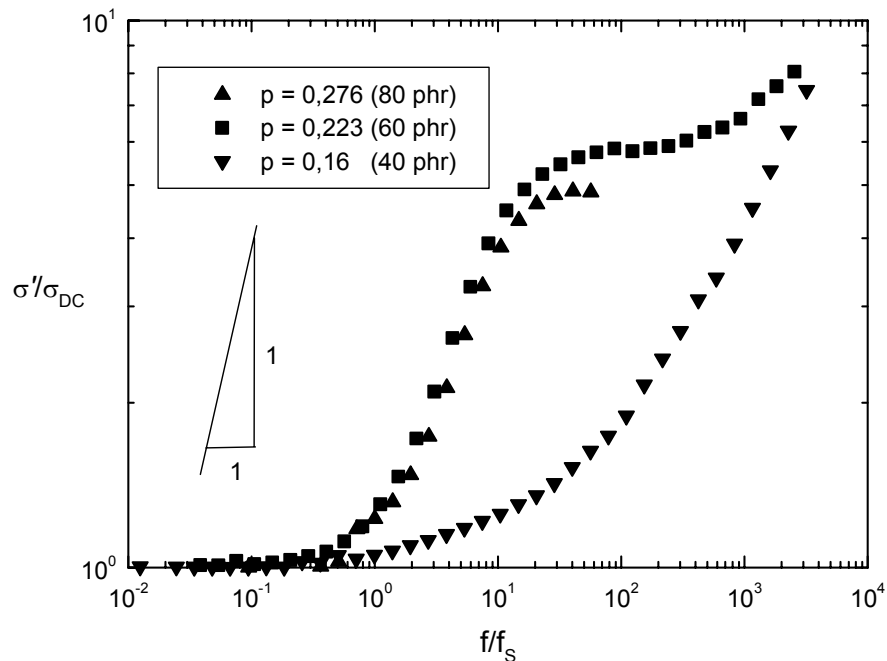


Abbildung 6.37: Auf σ_{DC} und f_s normierter Verlauf des Realteils σ' der komplexen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Frequenz und vom Füllgrad für Proben mit Rußkonzentrationen $p > p_C$ bei $T = 25^\circ\text{C}$

6.3 Naturkautschuk mit verschiedenen Rußtypen

Nachdem das dielektrische Verhalten mit sich änderndem Füllgrad dargestellt wurde, soll in diesem Kapitel gezeigt werden, wie sich die dielektrischen Eigenschaften bei gleichem Füllgrad, aber mit unterschiedlichen Rußtypen (Probenserie 3) ändern. Die verschiedenen Rußtypen wurden über ihre spezifische Oberfläche charakterisiert, da diese Größe nicht nur den Durchmesser der Aggregate, sondern auch deren Struktur enthält.

Abbildung 6.38 und Abbildung 6.39 zeigen die Rohdaten für ε' und ε'' . Die Proben wurden bei Raumtemperatur vermessen, und die erhaltenen Messkurven mit dem in Kapitel 6.1.2 beschriebenen Verfahren ausgewertet. Die gefundenen Parameter finden sich im Anhang (Abschnitt 8.3). Die so ermittelten Daten sollen im folgenden im Rahmen des Linien-Knoten-Blasen-Modells diskutiert werden.

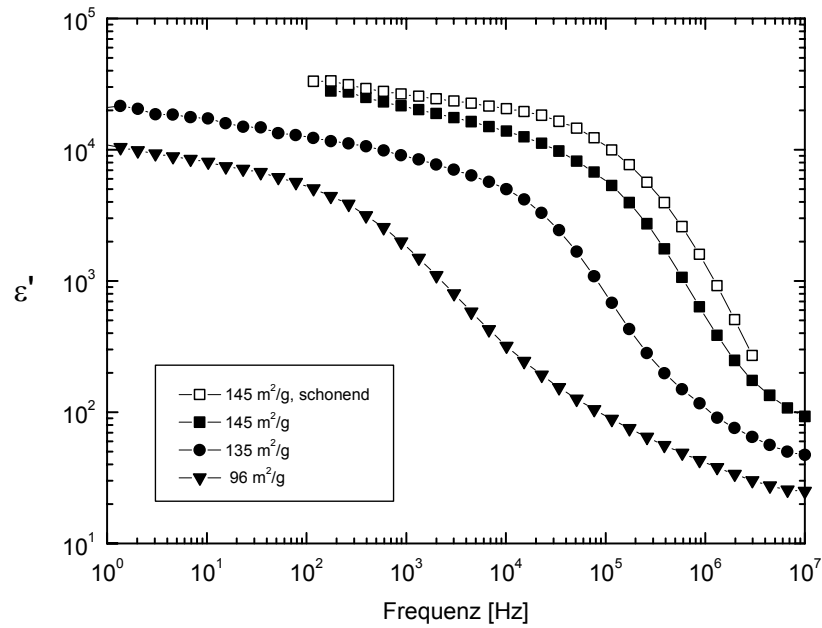


Abbildung 6.38: Verlauf des Realteils ε' der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit von Frequenz und vom Rußtyp (Probenserie 3) bei $T = 25^\circ\text{C}$

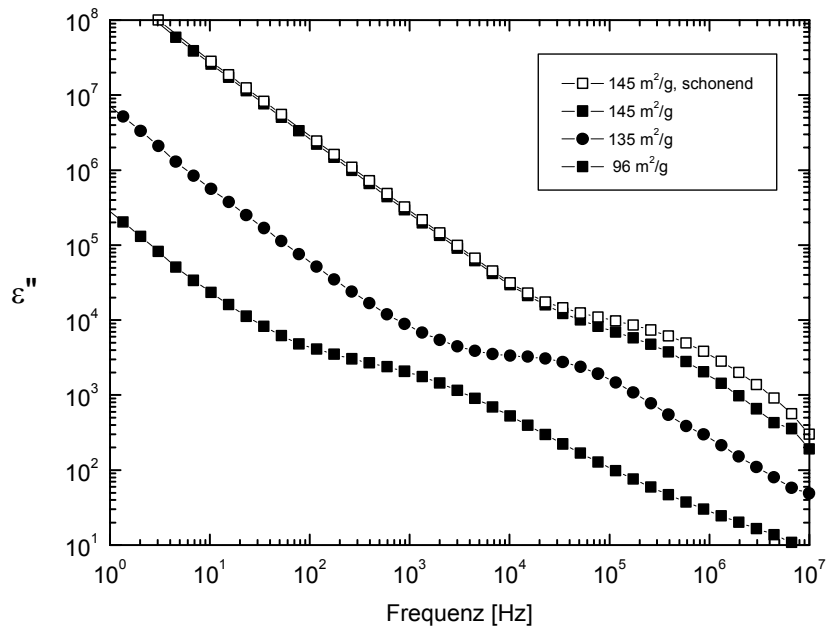


Abbildung 6.39: Verlauf des Imaginärteils ε'' der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit von Frequenz und vom Rußtyp (Probenserie 3) bei $T = 25^\circ\text{C}$

In Abbildung 6.40 ist über der spezifischen Oberfläche die ermittelten Werte für die Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} aufgetragen. Diese nimmt mit der spezifischen Oberfläche der verwendeten Rußtypen zu. Anschaulich ist das mit einer größeren Kontaktfläche zwischen den Aggregaten zu erklären, die sowohl zu einer höheren Leitfähigkeit in der Probe führt.

In [93] wurde festgestellt, dass Proben mit einem Ruß höherer spezifischer Oberfläche einen Perkolationübergang bei niedrigeren Konzentrationen besitzen. Damit kann das Ansteigen σ_{DC} mit der spezifischen Oberfläche damit erklärt werden, dass die Proben zwar die gleiche Rußkonzentration p , aber einen unterschiedlichen Abstand vom Perkolationübergang $p - p_C$ besitzen und infolge der Vorhersage aus der Perkolationstheorie $\sigma_{DC}(p) \propto (p - p_C)^2$ eine höhere Gleichstromleitfähigkeit.

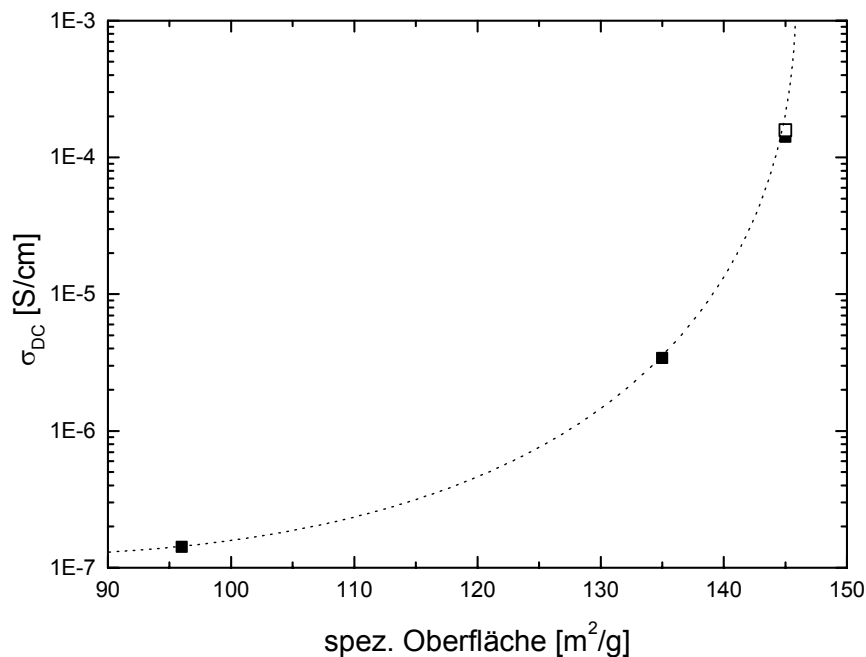


Abbildung 6.40: Verlauf der Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} über der spezifischen Oberfläche (Probenreihe 3) bei $T = 25^\circ\text{C}$; die punktierte Linie dient zur Verdeutlichung, das weiße Symbol zeigt den Messwert für die Probe mit schonendem Mischverfahren.

Die schonend (d.h. möglichst Schonung der Rußstruktur) gemischt Probe hat eine etwas höhere Leitfähigkeit als die vergleichbar. . Bekannt ist in diesem Zusammenhang, dass die Gleichstromleitfähigkeit mit steigender Mischdauer zunimmt [106]. Dies lässt sich mit einer

Struktur erklären, die ein besser ausgeprägtes durchgehendes Netzwerk besitzt. Diese Vorstellung passt gut mit einer schonenden Mischweise zusammen.

Abschließend sollen auch hier die $\sigma'(f)$ -Kurven analysiert werden (Abbildung 6.41). Deutlich ist zu erkennen, wie sich die Frequenz f_s , bei der das Gleichstromverhalten in das Wechselstromverhalten übergeht, mit steigender spezifischer Oberfläche zunimmt (Abbildung 6.42). Analog zu der in Abschnitt 6.1.4 beschriebenen Füllgradabhängigkeit von f_s kann man daraus schließen, dass die Perkulationsstrukturen mit steigender spezifischer Oberfläche weniger komplex werden. Dies kann wieder wegen $f_s \propto |p - p_c|^{2,7}$ und dem in [93] beschriebenen Beobachtung erklärt werden, dass mit einer größer werdenden spezifischen Oberfläche der Abstand $p - p_c$ steigt.

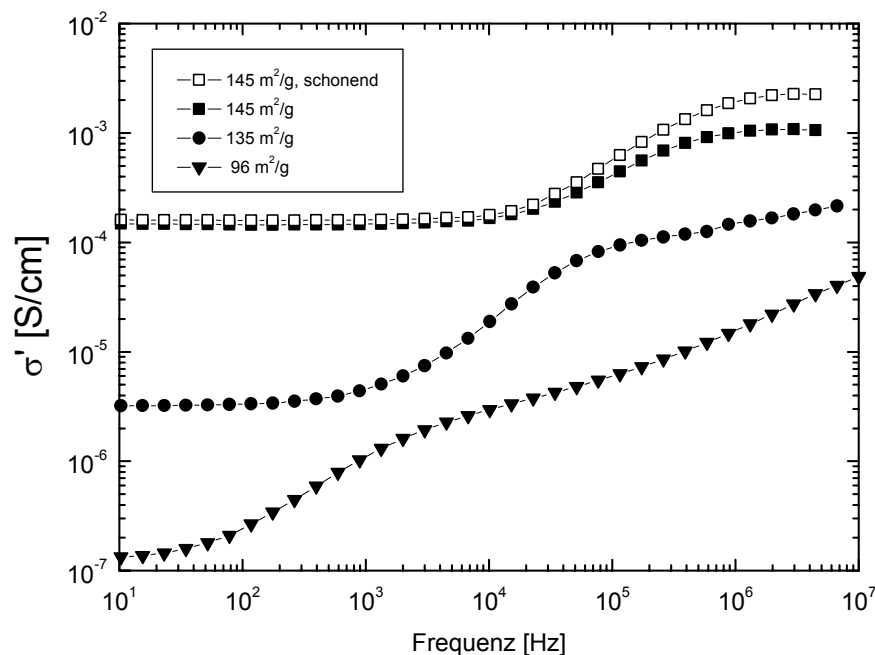


Abbildung 6.41: Verlauf des Realteils σ' der komplexen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Frequenz und vom Rußtyp (Probenserie 3) bei $T = 25^\circ\text{C}$

Vergleicht man in Abbildung 6.41 die schonend mit der entsprechenden normal gemischten Probe, so stellt man fest, dass für beide Proben f_s den gleichen Wert besitzt. Dies zeigt, dass die Perkulationsstruktur unabhängig von dem Mischvorgang ist. Allerdings liegt das Hochfrequenzplateau für die schonend gemischte Probe bei einem höheren Wert. Dieser höhere Plateauwert deutet darauf hin, dass der schonende Mischvorgang so zu einer Packung

von Aggregaten innerhalb einer Blase führt, dass diese eine möglichst große Kontaktfläche zueinander haben und praktisch als eine Einheit angesehen werden können.

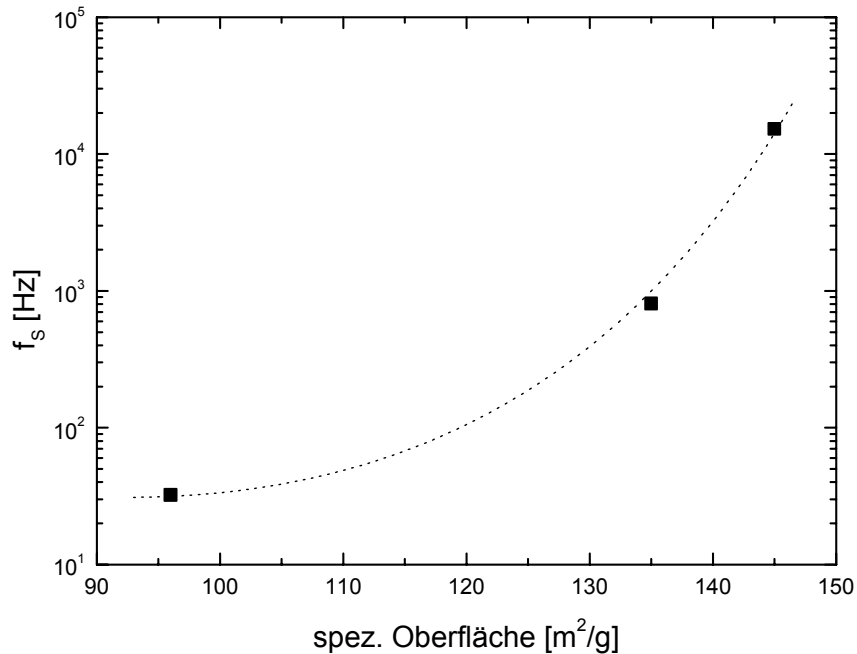


Abbildung 6.42: Verlauf der kritischen Frequenz f_s über der spezifischen Oberfläche für die Probenserie 3 bei $T = 25^\circ \text{C}$; die gepunktete Linie dient der Verdeutlichung

Um die Steigungen in der doppellogarithmischen Darstellung der verschiedenen Proben besser vergleichen zu können wurde wieder die reduzierte Darstellung gewählt (Kapitel 6.1.4). Als Skalierungsgrößen wurden wieder σ_{DC} und f_s gewählt, die wie in Kapitel 6.1.2 beschrieben aus Abbildung 6.41 ermittelt wurden.

Während die Proben ähnliche niederfrequente Steigungen besitzen, so nimmt die hochfrequente Steigung mit steigender spezifischer Oberfläche ab. Dies ist wie in Abschnitt 6.1.4 erläutert ein Hinweis auf eine bessere Kontaktierung zwischen den Aggregaten innerhalb der Blasen. Diese Betrachtung passt mit der steigenden spezifischen Oberfläche zusammen.

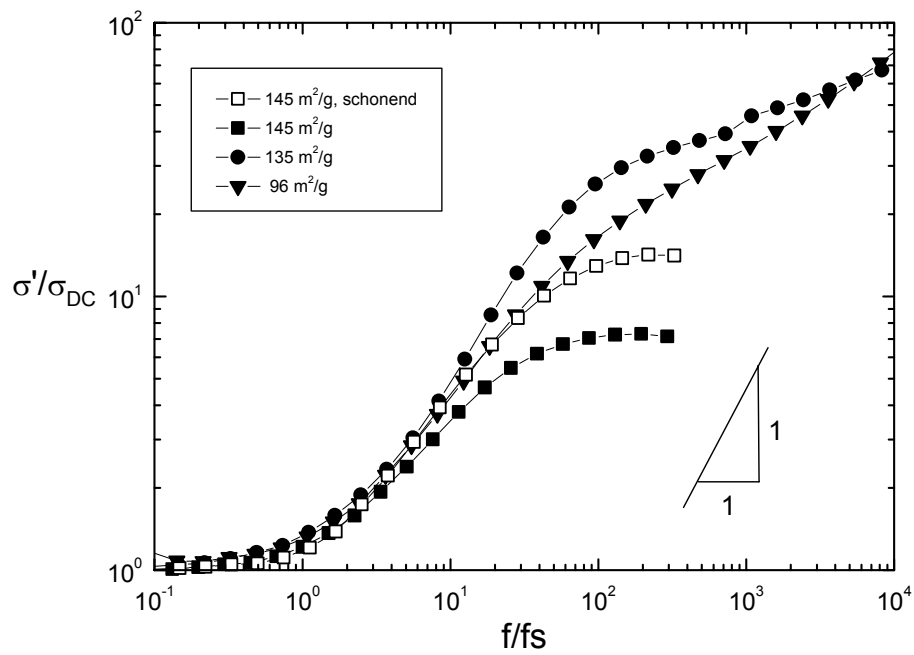


Abbildung 6.43: Auf σ_{DC} und f_s normierter Verlauf des Realteils σ' der komplexen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von Frequenz und von der spez. Oberfläche (Probenserie 3) bei $T = 25^\circ C$

7 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Messungen an rußgefüllten Elastomeren durchgeführt. Ziel der Arbeit war es, aus diesen Messungen ein besseres Verständnis über das Verhalten der dielektrischen Größen und so ein genaueres physikalische Bild der inneren Struktur rußgefüllter Elastomere zu erhalten. Insbesondere wurde dabei eine Beschreibung des komplexen Wechselstromverhaltens gesucht. Dazu sollten verschiedene Theorien und Modelle auf ihre Eignung überprüft werden.

Es wurden drei verschiedene Probenserien untersucht. Bei den ersten beiden Serien (rußgefüllter Naturkautschuk bzw. rußgefüllter EPDM-Kautschuk) wurde die Konzentration des Rußes in der Polymermatrix variiert. Die dritte Probenserie bestand aus Naturkautschukproben, bei denen nicht die Konzentration des Rußes variiert wurde, sondern Ruße mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen eingemischt wurden. Für eine der Proben der dritten Serie wurde eine schonende Mischungsprozedur verwendet.

Die Substanzen wurden mit Hilfe von Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenkleinwinkelstreuung hinsichtlich der Morphologie der Rußaggregate und des Rußnetzwerkes (Massen- und Oberflächenfraktalität) untersucht. Die differentielle Kalorimetrie lieferte Informationen über die Struktur der Gummimatrix (teilkristalline Phasen). Nach diesen Charakterisierungen lag der Schwerpunkt der Untersuchungen auf den Messungen mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie.

Die Ergebnisse der Röntgenkleinwinkelstreuung für die Rußstrukturen ließen sich gut anhand der Theorie für Streuung an fraktalen Oberflächen und Massenbelegungen analysieren. Es stellte sich aber heraus, dass die untersuchten Aggregate keine Massenfraktalität, sondern eine Oberflächenfraktalität besitzen. Es handelt sich hier also nicht um eine besonders verzweigt-komplexe Struktur. Die mit dieser Methode bestimmten Durchmesser der Aggregate stimmten mit den Literaturwerten überein. Die gefundene Massenfraktalität wurden den aus den Aggregaten gebildeten Agglomeraten zugeordnet. Eine Unterscheidung nach Rußkonzentration oder -typ war anhand der ermittelten Massen- und Oberflächenfraktalitäten dagegen kaum möglich.

Die Probenserie mit der EPDM-Matrix zeigte mit steigender Rußkonzentration die erwartete Zunahme der fraktalen Massendimension. Die gemessenen Werte für die Massenfraktalität waren allerdings infolge eines zu kleinen Streuwinkeln hin begrenzten

Messbereichs mit einem großen Fehler behaftet. Die Werte für die Oberflächenfraktalität waren hier für alle Proben gleich, da bei dieser Serie jeweils der gleiche Ruß als Füllstoff verwendet wurde. Bei den Proben mit einer Naturkautschukmatrix waren die entsprechenden Ergebnisse dagegen nicht eindeutig, da durch den natürlichen Ursprung des Naturkautschuks in diesem enthaltene Verunreinigungen zu zusätzlichen Streuzentren innerhalb der Matrix und damit zu einer Verschlechterung der Ergebnisse führen.

Im Gegensatz dazu lieferten die dielektrischen Messungen sowohl bei Proben mit Naturkautschukmatrix als auch mit EPDM-Matrix Ergebnisse, die Proben mit verschiedenem Rußgehalt bzw. -typ deutlich unterschieden. Hier wurde ein Schwerpunkt darauf gelegt, sowohl die statischen Größen (z.B. Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC}) als auch die frequenzabhängigen Größen $\sigma'(f)$ und $\varepsilon'(f)$ in Abhängigkeit vom Rußgehalt p für $p < p_C$ und $p > p_C$ (p_C : Konzentration des Perkulationsübergangs) zu analysieren.

Es stellte sich schnell heraus, dass die Maxwell-Wagner-Sillars-Theorie für leitende Teilchen in einer isolierenden Matrix und darauf aufbauende Betrachtungsweisen für dielektrisch inhomogene Mischungen ungeeignet waren. Dies ist damit zu erklären, dass eine Grundbedingung – ein hinreichend weiter Abstand zwischen den Füllpartikeln – nicht gegeben ist, da Rußaggregate bereits bei geringen Konzentrationen dazu neigen, sich zu Clustern anzuordnen.

Der Verlauf der Messdaten für $\varepsilon'(f)$ lässt für den Bereich $p > p_C$ auf zwei Relaxationsprozesse schließen. Dies entspricht einer Vorhersage von Ouyang, der die Relaxationen anhand einer Ersatzschaltung aus zwei seriellen RC-Elementen erklärt, die jeweils aus einer Parallelschaltung aus einem Widerstand und einem Kondensator bestehen. Jedes RC-Element liefert eine charakteristische Frequenz. Es wird angenommen, dass die eine Frequenz dem Abstand zwischen zwei benachbarten Rußaggregaten zugeordnet werden kann, die voneinander durch die isolierende Schicht des bound rubber getrennt sind. Die Frequenz des anderen RC-Elements steht mit dem mittleren Abstand der Aggregate innerhalb des Netzwerks im Zusammenhang. Mit einer Annahme für den Wert der Frequenz bei $p = 1$ war es möglich, aus den beiden angepassten Relaxationsfrequenzen zwei charakteristische Abstände zu bestimmen. Dabei lag der ermittelte Abstand für zwei direkt benachbarte Rußaggregate eine Größenordnung unter dem aus der Literatur bekannten Wert für den bound rubber. Der zweite Abstand war so groß, dass der in dem Modell angenommene Tunnelstrom nicht mehr zulässig ist.

Um auch diesen Abstand quantitativ zu analysieren, wurde ein Pseudo-Schichtmodell entwickelt. Dazu wurde eine isolierende Grenzsicht einer mittleren Dicke zwischen den Strukturen des leitenden durchgehenden Netzwerks innerhalb der Probe angenommen, die eine Interpretation nach dem Maxwell'schen Schichtaufbau ermöglichte. Die Dicke der isolierenden Schicht wurde dabei durch eine Mittelung bestimmt, in die neben dem Füllgrad auch der Aggregatdurchmesser einging. Damit war es möglich, den Durchmesser der Aggregate aus einer dielektrischen Messung zu bestimmen. Der so ermittelte Durchmesser eines Aggregats lag dabei über dem aus der Literatur bekannten Wert, bzw. über dem Wert, der in dieser Arbeit mit Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmt wurde. Die Betrachtung als Schichtmodell war aufgrund der Annahme eines durchgehenden Netzwerks nur für Proben mit $p > p_C$ möglich.

Die Perkolationstheorie liefert dagegen eine Beschreibung für den gesamten Konzentrationsbereich. Es wurden in diesem Rahmen zwei Modelle untersucht. Das erste Modell (Diffusionsmodell) betrachtet das Netzwerk als reines Widerstandsnetzwerk, das zweite Modell (RC-Modell) beschreibt ein Netzwerk aus zufällig zusammengeschalteten Widerständen und Kondensatoren. Die qualitative Beschreibung im Rahmen der Perkolationstheorie ist dabei vom Modell unabhängig. Allerdings liefern die Modelle unterschiedliche Exponenten für die Potenzfunktionen, mit denen das elektrische und dielektrische Verhalten beschrieben werden. Aus der Größe der gefundenen Exponenten wurden Informationen darüber gewonnen, für welche Messgrößen bzw. Konzentrationsbereiche kapazitative Effekte in einer Perkolationsstruktur eine Rolle spielen.

Mit der Perkolationstheorie konnten für die Proben mit Konzentrationen $p < p_C$ alle gemessenen Daten sehr gut interpretiert werden. Schwieriger gestaltete sich dagegen die Interpretation der Daten bei den Konzentration $p > p_C$. Es gab in diesem Bereich drei wesentliche Abweichungen: (1) Der Exponent, mit dem die Gleichstromleitfähigkeit mit der Konzentration anstieg, war zu groß, (2) die statische Dielektrizitätszahl zeigte für $p > p_C$ nicht den erwarteten Abfall mit zunehmenden p , sondern stieg weiterhin an, und (3) es ließen sich im Frequenzbereich des Wechselstroms zwei Steigungen in der Auftragung des Realteils der komplexen Leitfähigkeit über der Frequenz finden.

Diese Abweichungen konnten mit einer Erweiterung des Perkolationsmodells erklärt werden, in dem im Perkolationsnetzwerk Unterstrukturen eine Rolle spielen, die sich aus Bereichen mit mehreren Wegmöglichkeiten im durchgehenden Netzwerk definieren. In

diesem Modell wurde eine zweite Konzentration $p^* > p_C$ definiert, bei der diese Überstrukturen ein durchgehendes Netzwerk bilden.

Durch die konsequente Untersuchung von σ^* bzw. ε^* in einem weiten Bereich sowohl unter- ($p < p_C$) als auch oberhalb ($p > p_C$) des Perkulationsübergangs konnte das physikalische Bild der dielektrischen Eigenschaften von rußgefüllten Elastomeren mit der vorliegenden Arbeit vertieft und erweitert werden. Dies gelang insbesondere durch die Untersuchung an einer Naturkautschuk-Matrix mit einer großen Anzahl von Proben mit Füllgraden unter- und oberhalb p_C , sowie der systematischen Analyse sowohl von σ_{DC} als auch der Frequenzspektren $\sigma'(f)$. Die parallele Analyse mit verschiedenen Modellvorstellungen erlaubte es, sowohl im Perkulationsmodell als auch im Modell einer Ersatzschaltung aus zwei RC-Elementen ein anschauliches physikalisches Modell der Rußstruktur abzuleiten. Die Annahme von Perkulationsstrukturen auf zwei Hierarchieebenen wird bestärkt, bei der sich innerhalb einer Perkulationsstruktur Unterstrukturen bilden, die von der Gesamtstruktur abweichende Eigenschaften besitzen.

8 ANHANG

Im folgenden sollen die aus den Anpassungen erhaltenen Daten aufgelistet werden ($\beta_{LF} = \beta_{LF} = 1$).

8.1 Parameter der angepassten Funktionen für Probenserie 1 (T = 25°C)

p	σ_{DC} [S/cm]	τ_{LF} [1/s]	$\Delta\epsilon_{LF}$	α_{LF}	τ_{HF} [1/s]	$\Delta\epsilon_{HF}$	α_{HF}	ϵ_{∞}
0,024	6,483E-14	790,4	27	0,7344				0
0,048	6,334E-14	689,6	36,67	0,7852				0
0,07	5,314E-14	216,6	15,56	0,7883				0
0,091	9,631E-14	1650	259,1	0,7172				0
0,111	3,274E-13	100000	440,9	0,1428	38270	11760	0,6548	5,264
0,13	5,739E-8	0,00153	1590	0,9321	1,495E-4	1954	0,606	8,127
0,149	2,256E-7	0,05941	695,2	0,885	3,957E-4	5528	0,535	0
0,167	7,156E-6	9,958E-5	729,7	0,8583	9,46E-6	5454	0,8194	58,8
0,184	3,737E-6	2,072E-5	1198	0,8534	1,29E-6	4457	0,818	98,94
0,2	8,198E-6	3,961E-5	2657	0,6789	4,991E-7	5083	0,87	0
0,231	2,321E-4	2,136E-6	3502	0,7637	1,111E-6	5393	0,9864	169,8
0,286	5,854E-4	4,447E-6	4862	0,83	1,834E-7	6776	0,95	0
0,333	6,61E-4	3,91E-6	5479	0,8439	1,547E-7	5951	1	0

8.2 Parameter der angepassten Funktionen für Probenserie 2 (T = 25°C)

p	σ_{DC} [S/cm]	τ_{LF} [1/s]	$\Delta\epsilon_{LF}$	α_{LF}	τ_{HF} [1/s]	$\Delta\epsilon_{HF}$	α_{HF}	ϵ_{∞}
0,087	2,285E-14	48,76	131	0,8412				2,439
0,16	1,368E-6	0,00379	1269	0,3449	3,804E-4	683,6	0,9747	0
0,223	3,179E-5	9,438E-5	14680	0,7842	1,23E-5	16930	1	52,97
0,276	0,00102	1,878E-6	11110	0,7842	5,001E-7	18950	1	156,1

8.3 Parameter der angepassten Funktionen für Probenserie 3 (T = 25°C)

Spez. Ober- fläche [m ² /g]	σ_{DC} [S/cm]	τ_{LF} [1/s]	$\Delta\epsilon_{LF}$	α_{LF}	τ_{HF} [1/s]	$\Delta\epsilon_{HF}$	α_{HF}	ϵ_{∞}
96	1,422E-7	0,3066	12270	0,4338	4,985E-4	5755	0,7293	15,71
135	3,408E-6	0,00238	14480	0,5681	7,414E-6	6402	0,8952	30,48
145	1,415E-4	5,428E-5	18620	0,711	1,141E-6	8735	0,9305	41,53
145 (scho- nend)	1,578E-4	2,135E-4	18050	0,6	1,073E-6	17930	0,89	0

9 LITERATUR

- [1] Payne, A. R., J. Appl. Polym. Sci. **6** (1962) 57-63
- [2] Vilgis, T. A., Heinrich, G., Phys. Bl. **57** (2001) Nr. 6, 67-73
- [3] Gerspacher, M., O'Farrell, C. P., KGK **54** (2001) 153-158
- [4] Lucchese, L., Liauw, C. M., Allen, N. S., Edge, M., Thompson, F., Whitehouse, R. S., Polym. Bull. **44** (2000) 187-194
- [5] Boersma, A., van Turnhout, J., J. Polym. Sci. B, **36** (1998) 2835-2848
- [6] Boersma, A., van Turnhout, J., Polymer, **40** (1999) 5023-5033
- [7] Probst, N., Donnet, J. B., Wolff, S., Carbon Black properties and the Parallelism between Mechanical and Dielectric Behaviour, 153rd meeting of the rubber division, Mai 1998, American Chemical Society, Indianapolis
- [8] Levon, K., J. Polym. Sci.: Polym. Symp. **75** (1993) 151-159
- [9] Stanley, H. E., Andrade Jr., J.S., Havlin, S., Makse, H.A., Suki, B., Physica A **266** (1999) 5-16
- [10] Privalko, V. P., J. of Mat. Ed. **19** (4, 5 & 6) 89-100
- [11] Klason, C., McQueen, D. H., Kubát, J., Macromol. Symp. **108** (1996) 247-260
- [12] Hedvig, P., Dielectric Spectroscopy of Polymers, Adam Hilger, Bristol, 1977
- [13] Macdonald, J. R., Impedance Spectroscopy, John Wiley & Sons, New York, 1987
- [14] Jenninger, W., Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 1995
- [15] Senturia, S. D., Sheppard Jr., S. D., Dielectric Analysis of Thermoset Cure, Advances in Polymer Science 80, Springer, Berlin-Heidelberg 1986
- [16] Fröhlich, H., Theory of dielectrics, Oxford University Press, 1958
- [17] Havriliak, S., Negami, S., J. Polym. Sci.: Part C **14** (1966) 99-117
- [18] Havriliak, S., Negami, S., Polymer **8** (1967) 161-210
- [19] Steeman, P. A. M., Interfacial Phenomena in Polymer systems, Delft 1992
- [20] Ku, C. C., Liepins, R., Electrical properties of polymers, Hanser Publishers, München 1987

-
- [21] Burns, J., Anomalous Dielectric Properties of Carbon-black filled Elastomers, NRL Memorandum Report 7304 (1993)
 - [22] Takashima, S., Electrical Properties of Biopolymers and Membranes, Adam Hilger, Bristol, 1989
 - [23] Maxwell, J. C., Electricity and Magnetism, Oxford 1892
 - [24] Wagner, K. W., Arch. Elektrotech., **2** (1914) 371-387
 - [25] Sillars, R. W., J. Inst. Electr. Eng, **80** (1937) 378-394
 - [26] Hanai, T., Bull. Chem. Res. Kyoto Univ., **39** (1961) 341-367
 - [27] Van Beek, L. K. H., Progress in Dielectrics (ed. J. B. Birks und J. Hart), **7** (1967) 69-114, Heywood, London
 - [28] Lunkenheimer, P., Schneider, U., Brand, R., Loidl, A., Phys. Bl., **56** (2000) Nr. 6, 35-41
 - [29] Hayward, D., Pethrick, R. A., Siri Wittayakorn, T., Macromolecules, **25** (1992) 1480-1486
 - [30] O'Konski, C. T., J. Phys. Chem., **64** (1960) 605-619
 - [31] Bruggeman, D. A. G., Ann. Phys., Leipzig, **24** (1935) 636-679
 - [32] Banhegyi, G., Colloid Polym. Sci., **264** (1986) 1030-1050
 - [33] Böttcher, C. J. F., Rec. Trav. Chim., **64** (1945) 47-51
 - [34] Polder, D., van Santen, J. H., Physica, **12** (1946) 257-271
 - [35] Hsu, W. Y., Gierke, T. D., Molnar, C. J., Macromolecules, **16** (1983) 1945-1947
 - [36] Mandel, M., Physica, **27** (1961) 827-840
 - [37] Novocontrol Broadband Dielectric Converter BDC Manual (5/1996)
 - [38] Mandelbrot, B. B., The Fractal Geometry of Nature, Freeman, San Francisco 1982
 - [39] Bunde, A., Havlin, S., Fractals and Disordered Systems, Springer, Berlin-Heidelberg-New York 1996
 - [40] Bunde, A., Phys. Bl., **52** (1996) Nr. 2, 127-132
 - [41] Gerthsen, C., Kneser, H. O., Vogel, H., Physik, Springer, Berlin, 16. Aufl. (1992), S. 207f.

- [42] Fröhlich, J., Kreitmeier, S., Göritz, D., KGK, **51** (1998) 370-375
- [43] Gerspacher, M., O'Farrel, C. P., *Elastomerics*, **123** (1991) 35-39
- [44] Porod, G., *Koll. Z.*, **124** (1951) 83, **125** (1952) 51
- [45] Kirkpatrick, S., *Phys. Rev. Let.*, **27** (1971) 1722-1725
- [46] Kirkpatrick, S., *Rev. Mod. Phys.*, **45** (1973) 574-588
- [47] Straley, J. P., *Phys. Rev. B*, **15** (1977) 5733-5737
- [48] Webman, I., Jortner, J., Cohen, M. H., *Phys. Rev. B*, **16** (1977) 2593-2596
- [49] Dykhne, A. M., *Sov. Phys. JETP*, **32** (1971) 63-65
- [50] Fisch, R., Harris, A. B., *Phys. Rev. B*, **18** (1978) 416-420
- [51] Sahimi, M., *Applications of Percolation Theory*, Taylor & Francis Ltd., 1994
- [52] Stauffer, D., *Perkolationstheorie: eine Einführung*, Wiley VCH, Weinheim, 1995
- [53] Efros, A. L., Shklovskii, B. I., *Phys. Stat. Sol. (b)*, **76** (1976) 475-485
- [54] Straley, J. P., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **9** (1976) 783-795
- [55] Clerc, J. P., Giraud, G., Laugner, J. M., Luck, J. M., *Adv. Phys.*, **39** (1990) 191-309
- [56] Bergman, D. J., Imry, Y., *Phys. Rev. Let.*, **39** (1977) 1222-1225
- [57] Stroud, D., Bergman, D. J., *Phys. Rev. B*, **25** (1982) 2061-2064
- [58] Kawamoto, H., *AC Electrical Properties of Carbon-Plastic Composites in: Carbon Black-Polymer Composites*, Marcel Dekker, New York, 1982
- [59] Stanley, H. E., *J. Phys. A: Math. Gen.*, **10** (1977) L211-L220
- [60] Scher, H., Lax, M., *Phys. Rev. B*, **7** (1973) 4491-4501
- [61] Scher, H., Lax, M., *Phys. Rev. B*, **7** (1973) 4502-4519
- [62] Maass, P., Meyer, M., Bunde, A., *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 8164-8177
- [63] Gefen, Y., Aharony, A., Alexander, S., *Phys. Rev. Let.*, **50** (1983) 77-80
- [64] Bloor, D., *Electrical Conductivity in: Comprehensive Polymer Science, Vol. 2*, Pergamon Press, Oxford, 1989
- [65] Seanor, D. A., *Electrical Properties of Polymers*, Academic Press, 1982

-
- [66] Owen, J., Ionic Conductivity in: Comprehensive Polymer Science, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1989
- [67] Cohen, M. H., Turnbull, D., J. Chem. Phys., **31** (1959) 1164-1169
- [68] Fulcher, G. S., J. Am. Ceram. Soc., **8** (1925) 339
- [69] Williams, M. L., Landel, R. F., Ferry, J. D., J. Am. Chem. Soc., **77** (1955) 3701-3707
- [70] Sichel, E. K., Gittleman, J. I., Sheng, P., Tunneling Conduction in Carbon-Polymer Composites in: Carbon Black-Polymer Composites, Marcel Dekker, New York, 1982
- [71] Nolting, W., Grundkurs: Theoretische Physik, 5. Quantenmechanik, Teil 1: Grundlagen, Zimmermann-Neufang, Ulmen, 1994
- [72] Brehm, J. J., Mullin, W. J., Introduction to the structure of matter, John Wiley & Sons, New York, 1989
- [73] Sheng, P., Sichel, E. K., Gittleman, J. I., Phys. Rev. Lett., **40** (1978) 1197-1200
- [74] Medalia, A. I., Rubber Chem. Technol., **59** (1986) 432-454
- [75] Schwartz, G., Cervený, S., Marzocca, A. J., Polymer **41** (2000) 6589-6595
- [76] Schlenke, A., Diplomarbeit, Hannover 1999
- [77] DIN 53582: Bestimmung der Jodabsorptionszahl
- [78] Brunauer, S., Emmet, P. H., Teller, E. J., J. Am. Chem. Soc., **60** (1938) 309-319
- [79] Lyon, F., Burgess, K., A., Carbon in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 2, John Wiley & Sons, New York, 1985
- [80] Heinrich, G., Vilgis, T. A., Macromolecules, **26** (1993) 1109-1119
- [81] Wolff, S., Wang, M.-J., Tan, E.-H., Rubber Chem. Technol. **66** (1993) 163-177
- [82] LeBlanc, J. L., J. Appl. Polym. Sci., **66** (1997) 2257-2268
- [83] Danneberg, E. M., Rubber Chem. Technol. **59** (1986) 512-524
- [84] Kaufmann, S., Slichter, W. P., Davis, D. D., J. Polym. Sci.: Part A-2 **9** (1971) 829-839
- [85] Nishi, T., J. Polym. Sci.: Poly. Phys. Ed. **12** (1974) 685-693
- [86] O'Brien, J., Cashell, E., Wardell, G. E., McBrierty, V. J., Rubber Chem. Technol. **50** (1977) 747-764

-
- [87] Klüppel, M., Heinrich, G., Rubber Chem. Technol. **68** (1995) 623-651
- [88] Tsanov, T., Ditchera-Kortchakova, M., Terlemezyan, L., Polym. Polym. Comp., **8** (2000) 115-121
- [89] Bengtsson, P., Klason, C., Kubát, J., McQueen, D. H., Plas. Rub. Comp. Proc. Appl., **15** (1991) 257-262
- [90] Kenny, J. C., McBrierty, V. J., Rigbi, Z., Douglass, D. C., Macromolecules, **24** (1991) 436-443
- [91] Sperling, K., Veeman, W. S., Litvinov, V. M., KGK., **50** (1997) 804-806
- [92] Goryunova, N. A., Chemistry of Diamond-Like Semiconductors, Freeman, San Francisco, 1965
- [93] O'Farrell, C. P., Gerspacher, M., Nikiel, L., KGK., **53** (2000) 701-710
- [94] Karásek, L., Meissner, B., Asai, S., Sumita, M., Polymer Journal, **28** (1996) 121-126
- [95] Klüppel, M., Schuster, R. H., Heinrich, G., Rubber Chem. Technol. **70** (1997) 243-255
- [96] Zhang, M. Q., Yu, G., Zeng, H. M., Zhang, H. B., Hou, Y. H., Macromolecules, **31** (1998) 6724-6726
- [97] Jäger, K.-M., McQueen, D. H., Tchmutin, I. A., Ryvkina, N. G., Klüppel, M., J. Phys. D: Appl. Phys., **34** (2001) 2699-2707
- [98] Ouyang, G. B., On Immittance Spectroscopy for Carbon Black Network Characterization, Fourth Fall Rubber Colloquium, November 2000, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie, Hannover
- [99] Simmons, J. G., J. Appl. Phys., **34** (1963) 1793-1803
- [100] Meinke, H., Gundlach, F. W., Taschenbuch der Hochfrequenztechnik, Springer, 1956
- [101] Lanzl, T., Ludwig, J., Kreitmeier, S., Göritz, D., KGK., **53** (2000) 638-643
- [102] Gouyet, J.-F., Physics and Fractal Structures, Masson, 1996
- [103] Novikov, V. V., Wojciechowski, K. W., Privalko, V. P., J. Phys.: Condens. Matter, **12** (2000) 4869-4879
- [104] Han, D. G., Choi, G. M., Solid State Ionics, **106** (1998) 71-87
- [105] Gerspacher, M., O'Farrell, C. P., Nikiel, L., Yang, H. H., LeMehaute, F., Rubber Chem. Technol. **69** (1996) 786-800

-
- [106] Schueler, R., Petermann, J., Schulte, K., Wentzel, H.-P., J. Appl. Polym. Sci., **63** (1997) 1741-1746

10 DANKSAGUNG

Besonderer Dank gilt Herrn Dr. I. Alig für die Anregung, dieses Thema zu bearbeiten, für seine Unterstützung bei auftretenden Problemen und dem gewährten Freiraum

Herrn Prof. Dr. J. Heber danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. G. Heinrich von der Firma Continental AG danke ich für die Bereitstellung der Naturkautschukproben, den zahlreichen Hinweisen und der regen Diskussionsbereitschaft

Bei Herrn Dr. M. Klüppel vom Deutschen Institut für Kautschuktechnologie möchte ich mich für die Überlassung der EPDM-Proben und den viele Informationen rund um die Problematik von Reifengummis danken.

Herrn Dr. D. Lellinger danke ich für die Hilfestellung bei einem theoretischen Problem.

Fr. Zechner danke ich für die Anfertigung der REM-Aufnahmen.

Abschließend möchte ich mich bei allem Mitarbeitern der Abteilung Physik des Deutschen Kunststoff-Institutes bedanken, die zum Gelingen in verschiedenster Form beigetragen haben.

11 LEBENS LAUF

Name: Andreas Kastner

Geburtsdatum: 03.03.1972

Geburtsort: Mannheim

Familienstand: ledig

Schulen: 1978 – 1982 Grundschule, Bürstadt
 1982 – 1991 Goethe–Gymnasium an der Bergstraße,
 Bensheim

Grundwehrdienst: 1991 – 1992 Marinefernmeldestab 71, Flensburg

Studium: 1992 – 1997 Physik, Technische Hochschule Darmstadt
 30.09.94 Diplom-Vorprüfung
 1996 – 1997 Diplomarbeit am Deutschen Kunststoff-Institut,
 Darmstadt
 Thema: „Dielektrische Relaxationsspektroskopie
 zum Orientierungsverhalten von
 Kammcopolymeren“
 25.09.97 Diplomprüfung mit Abschluß Dipl.-Phys.

Promotion: seit 1997 Dissertation unter Leitung von
 Priv.-Doz. Dr. I. Alig am
 Deutschen Kunststoff-Institut, Darmstadt

12 ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe

Darmstadt, 28.11.2001